

SÉRIE A, N° 3789

N° D'ORDRE : 4640

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean BARGE

1^{re} THÈSE. — Synthèse de nouveaux dérivés à partir
des acides fluorène carboxylique-4
et fluorénone carboxylique-4.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 Dec 1961, devant la Commission d'examen.

MM.	QUELET	<i>Président.</i>
	NORMANT	} <i>Examineurs.</i>
	PANNETIER	

PARIS
JOUVE, ÉDITEURS
15, RUE RACINE, 15

1961

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Nom du Candidat : **BARGE**

Prénom : **Jean**

Date de la soutenance :

Numéro d'ordre : Série A 3789, N° 4640

1

BARGE (Jean). — Synthèse de nouveaux dérivés à partir des acides fluorène carboxylique-4 et fluorénone carboxylique-4. — Paris, Jouve édit., 1961, in-8°, 50 p.

Th. Sc. Phys. Paris. 1961. Série A 3789, N° 4640.

2

BARGE (Jean). — Synthèse de nouveaux dérivés à partir des acides fluorène carboxylique-4 et fluorénone carboxylique-4. — Paris, Jouve édit., 1961, in-8°, 50 p.

Th. Sc. Phys. Paris. 1961. Série A 3789, N° 4640.

3

BARGE (Jean). — Synthèse de nouveaux dérivés à partir des acides fluorène carboxylique-4 et fluorénone carboxylique-4. — Paris, Jouve édit., 1961, in-8°, 50 p.

Th. Sc. Phys. Paris. 1961. Série A 3789, N° 4640.

4

BARGE (Jean). — Synthèse de nouveaux dérivés à partir des acides fluorène carboxylique-4 et fluorénone carboxylique-4. — Paris, Jouve édit., 1961, in-8°, 50 p.

Th. Sc. Phys. Paris. 1961. Série A 3789, N° 4640.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553816_0027

SÉRIE A, N° 3789

N° D'ORDRE : 4640

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean BARGE

1^{re} THÈSE. — Synthèse de nouveaux dérivés à partir
des acides fluorène carboxylique-4
et fluorénone carboxylique-4.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1961, devant la Commission d'examen.

MM.	QUELET	<i>Président.</i>
	NORMANT	} <i>Examineurs.</i>
	PANNETIER	

PARIS
JOUVE, ÉDITEURS
15, RUE RACINE, 15

1961



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

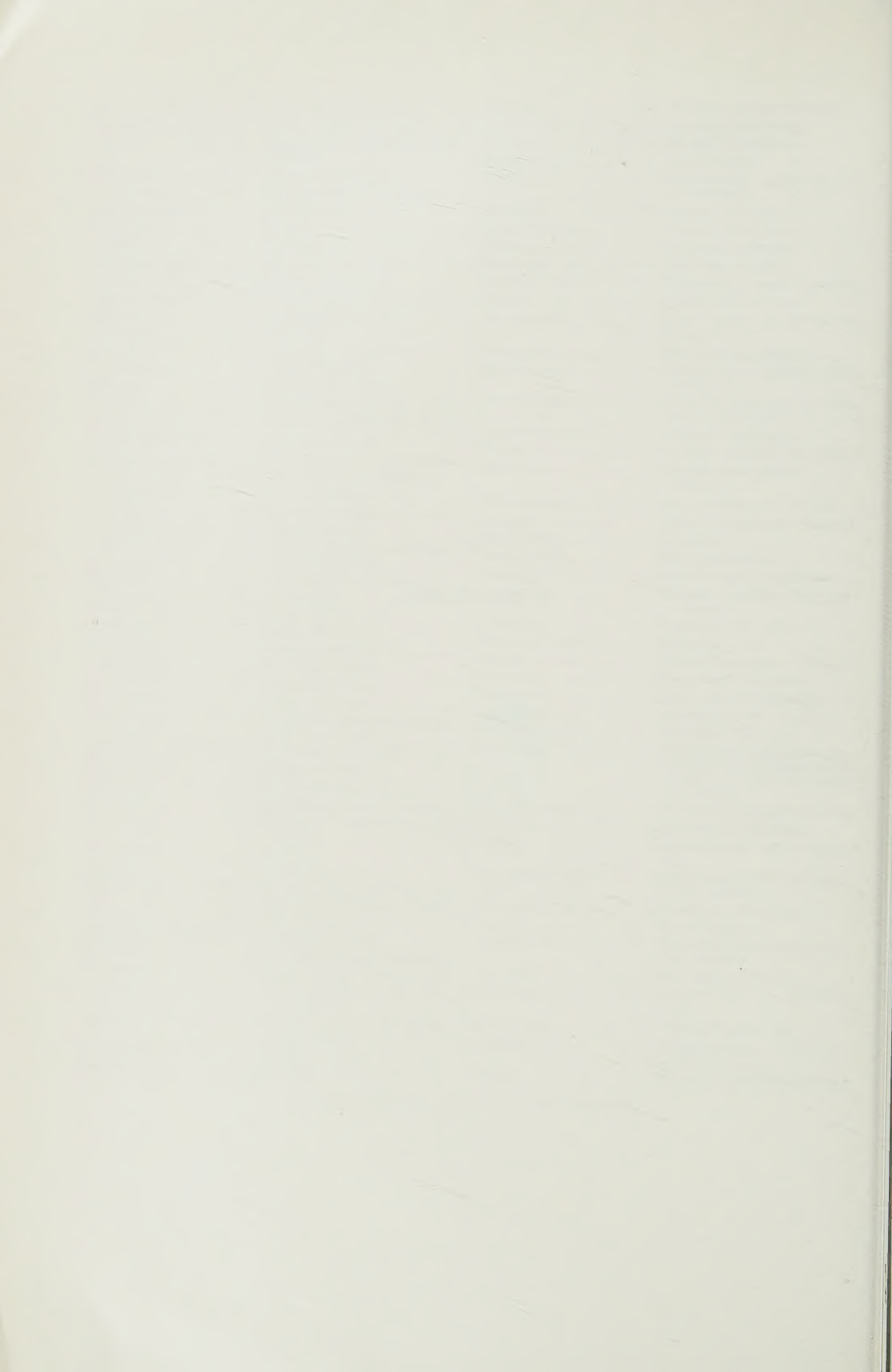
Doyen M. ZAMANSKY

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	JUNG	T	Pétrographie.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	WIEMANN	T	Chimie organique et struct.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	JACQUINOT	T	Spectroscopie (Orsay).
BOURCART	T	Géogr. physique et Géol. dynamique.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
PLANTEFOL	T	Botanique.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	PRUVOST	T	Géologie.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	AMIEL	T	Chimie des Solides.
BOULIGAND	T	Analyse appliquée à la géométrie.	HOCART	T	Minéralogie et Cristallogr.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	J.-P. MATHIEU	T	Recherches Physiques.
WYART	T	Minéralogie et Cristallogr.	COUTEAUX	T	Biol. animale (P. C. B.).
TEISSIER	T	Zoologie.	MAY	T	Zoologie (Orsay).
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).	CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	FELDMANN	T	Biol. végétale (P. C. B.).
MONNIER	T	Physiologie des Fonctions.	GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay).
PIVETEAU	T	Paléontologie.	JOST	T	Physiologie comparée.
ROCARD	T	Physique (E. N. S.).	FORTET	T	Calcul des probabilités.
CARTAN	T	Mathématiques (E. N. S.).	SCHWARTZ	T	Calc. diff. et Intégral.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
FAVARO	T	Géométrie supérieure.	MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
COULOMB	T	Physique du Globe.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie.	NORMANT	T	Synthèse organique générale.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	BÉNARD	T	Chimie (E. N. S. C. P.).
DRACH	T	Zoologie.	BUVAT	T	Botanique (E. N. S.).
KASTLER	T	Physique (E. N. S.).	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
EPHRUSSI	T	Génétique.	SOULATRAO	T	Psychophysiologie.
RIVIÈRE	T	Géologie (Orsay).	ULRICH	T	Physiologie vég. (E. N. S.).
GAUTHERET	T	Biologie (P. C. B.).	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appl.
LUCAS R.	T	Recherches Physiques.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
THOMAS A.	T	Biol. cellulaire.	CHADEFAUD	T	Botanique.
ARNULF	T	Optique appliquée.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie.
MORAND	T	Physique Enseignement.	SALEM	T	Mathématiques générales.
SOLEILLET	T	Physique (P. C. B.).	LELONG	T	Mathématiques générales.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histol. comparées.
DANJON	T	Astronomie.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
PETIT	T	Biologie maritime.	FRANÇON	T	Physique (S. P. C. N.).
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	GLANGEAUD	T	Géogr. physique et Géologie dynamique.
GALLIEN	T	Embryologie.	GODEMENT	T	Mathématiques (M. P. C.).
EICHHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).	PISOT	T	Calcul des Probabilités.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	ROCH	T	Géologie.
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	SCHATZMAN	T	Astrophysique.
L'HÉRITIER	T	Physique du Globe.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
GRIVET	T	Biologie Générale (Orsay).	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
PONCIN	T	Radioélectricité (Orsay).	LENNUIER	T	Physique (P. C. B.).
DUBREIL	T	Mécanique générale.	RIZET	T	Génétique (Orsay).
QUELET	T	Arithmétique et Théorie des nombres.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
CAGNIARD	T	Chimie organique.	M ^{me} TONNELAT	T	Relativité.
CHAMPETIER	T	Géophysique appliquée.	DIXMIER	T	Mathématiques (M. P. C.).
CUVILLIER	T	Chimie macromoléculaire.	SOUCHAY	T	Chimie (P. C. B.).
		Micropaléontologie.	AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
			BRUSSET		Chimie minérale.
			M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
			M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.

M ^{me} HUREL-PY ..		Biol. vég. (P. C. B.).	BENOIT	T	Physiol. animale (Orsay).
PIAUX	T	Chimie (S. P. C. N.).	DE POSSEL	T	Analyse numérique.
BRUN	T	Mécanique expérimentale des fluides.	CHARLOT	T	Chimie analytique.
LEDERER	T	Chimie biologique.	HAISSINSKY	T	Radiochimie.
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques (Aggeg.).	LEMÉE	T	Physiologie (B. M. P. V.). (Orsay).
M ^{me} LELONG	T	Mathém. (E. N. S.).	GUÉRIN	T	Chimie (Orsay).
BELLAIR	T	Géologie (S. P. C. N.).	CHATELET M.		Chimie (P. C. B.).
COTTE	T	Physique (M. P. C.).	JEAN		Physique (Orsay).
DUBOIS J. E.	T	Chimie (M. P. C.).	MATTLER	T	Physique (Orsay).
LAMOTTE	T	Zoologie (E. N. S.).	MICHEL Louis		Physique théor. (Orsay).
MICHEL André ...	T	Chimie Minérale (Orsay).	RUMPF		Chimie (P. C. B.).
OLMER	T	Energétique générale.	BERGERARD		Biol. anim. (S. P. C. N.) (Orsay).
ROUAULT	T	Physique.	BERTEIN		Electronique (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.	BOUSSIÈRES		Chimie des Radioéléments (Orsay).
BARCHIEWITZ	T	Chimie Physique.	M ^{me} COUTURE		Thermodynamique et Mécanique Physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.	ELLENBERGER		Géologie appliquée.
BUSER		Biologie animale (P. C. B.)	FRANC		Biologie animale (P. C. B.).
CAMUS		Biologie végétale (P. C. B.)	SCHNELL		Botanique tropicale. (Orsay).
CASTAING	T	Physique (Orsay).	STOLKOWSKI		Biol. animale (P. C. B.).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallogr	ACHER		Chimie biologique (Orsay).
MOYSE	T	Physiologie vég. (Orsay).	BAUDOIN		Biologie.
PANNETIER	T	Chimie (Orsay).	BEAUMONT		Biologie animale.
POSSOMPES	T	Biologie animale (P. C. B.).	BLAMONT		Géophysique Ionosphère.
PULLMANN		Chimie théorique.	BOURREAU		Biologie végétale (S.P.C.N) (Orsay).
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radio-activité (Orsay).	CURIE D.		Physique (M. G. P.).
TONNELAT		Biol. physico-chimique.	DURAND-DELGA ..		Géologie.
VILLE	T	Econométrie.	FREON		Chimie organique (Orsay).
WILLEMART		Chimie (P. C. B.).	HELLER		Physiologie végétale.
DODÉ	T	Chimie (Orsay).	TORTRAT		Calcul des Probabilités.
FREYMANN	T	Physique (S. P. C. N.).	CAILLEUX		Géologie (S. P. C. N.).
GUINOCHE	T	Biol. vég. (Orsay).	MAGNAN	T	Physique (P. C. B.).
ROLLET	T	Chimie (P. C. B.).	DAUDEL		Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la Physique nucléaire.
M ^{lle} JOSIEN	T	Chimie (P. C. B.).	M ^{lle} FOURCROY ...		Biologie végétale (S.P.C.N.)
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.	BARRAUD		Physiologie Cellulaire.
ARNOULT	T	Electronique (Orsay).	NOIROT		Evolution des êtres organisés.
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).	M ^{me} FOURES-BRUHAT	T	Mécan. Analytique et Mécanique céleste.
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).	M ^{lle} VEIL		Physiologie Générale.
DENY	T	Mathématiques gén. (Orsay).	LWOFF	T	Microbiologie.
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.	SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et Expérimentale.
LUCAS G.	T	Géologie.	LACOMBE	T	Métallurgie (Orsay).
ALLARD	T	Chimie Physique.	BROCHARD	T	Physique (P. C. B.) (Orsay).
BERTHELOT	T	Physique Fondamentale des Hautes Energies (Orsay)	CABANNES	T	Mécanique générale.
BRICARD	T	Météorologie.	LESIEUR	T	Mathématiques (M. P. C.) (Orsay).
M ^{me} ALBE-FESSARD		Psychophysiologie.	MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
FRIEDEL		Physique des Solides (Orsay).			
M. JULIA		Chimie Organ. Structurale.			
ENDER		Biol. animale (S. P. C. N.) (Orsay).			
MAGAT		Physico-chimie des rayonnements.			
M ^{lle} QUINTIN	T	Electrochimie.			
MONOD	T	Biochimie Cellulaire.			

Secrétaire Général..... R. POUILLAIN

A MA FEMME



Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur le professeur QUELET, dans son laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris. Je tiens à lui exprimer ici, toute ma reconnaissance pour les conseils qu'il m'a prodigués et la bienveillante attention avec laquelle il a suivi ce travail et l'a encouragé.

Je remercie également Monsieur le professeur NORMANT qui, ayant accepté de parrainer cette thèse auprès du C. N. R. S., n'a cessé de me prodiguer conseils et encouragements lors de ses accueils toujours bienveillants.

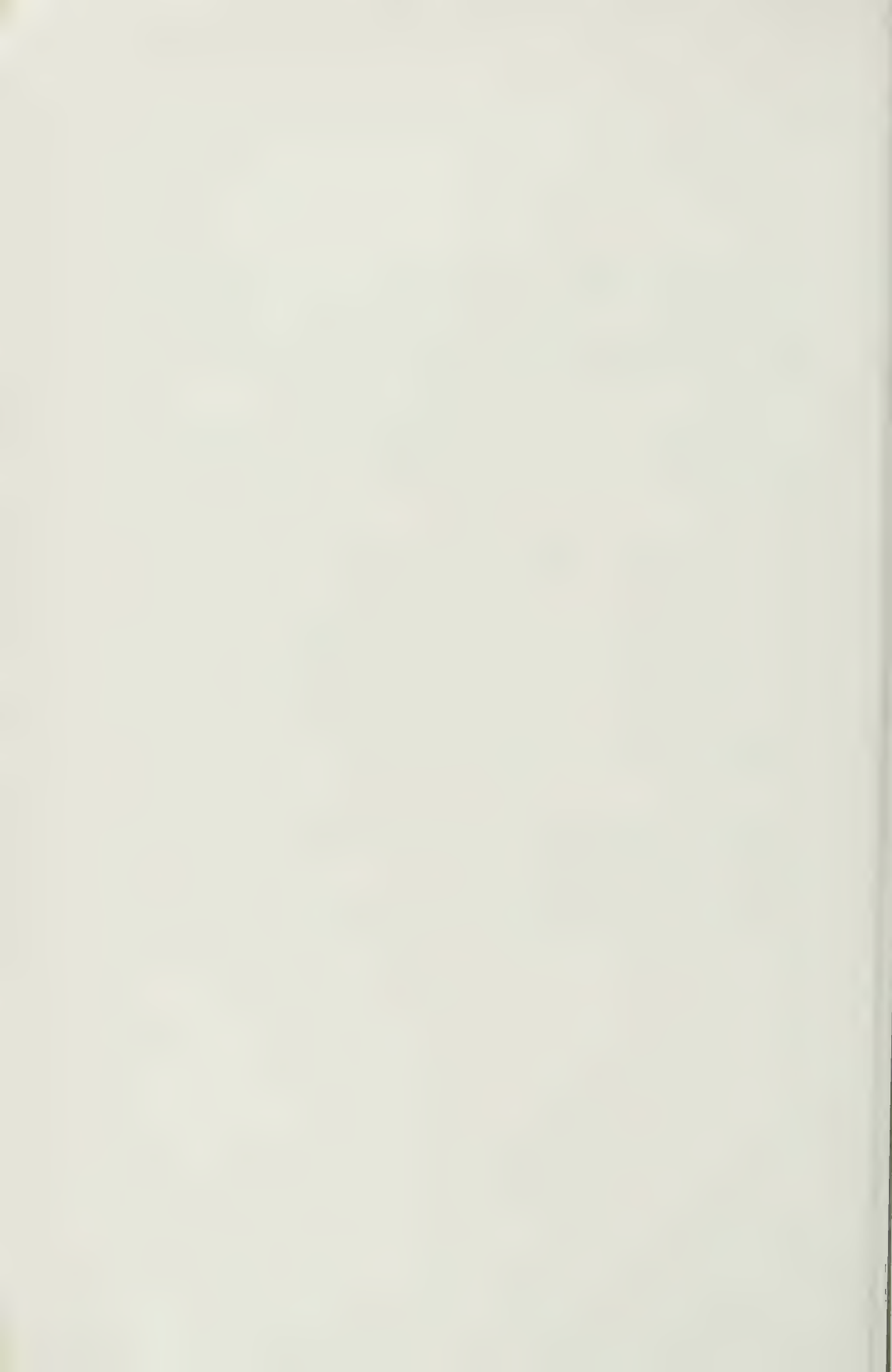
Je tiens également à remercier Monsieur le professeur PANNETIER qui a accepté de me faire l'honneur de juger ce travail.

Je ne saurais oublier Monsieur HOCH lequel, en tant que Chef de Travaux au Laboratoire de Monsieur le professeur QUELET, m'a toujours prodigué ses conseils avisés après m'avoir débuté dans la carrière de la Recherche. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

C'est à tous mes camarades de laboratoire qu'iront mes remerciements pour l'entraide sympathique et amicale qu'ils avaient réussi à créer.

Je tiens à exprimer ma très vive et très amicale gratitude à Monsieur DORME, chargé du service de microanalyse, pour l'aide constante qu'il m'a apportée par ses analyses.

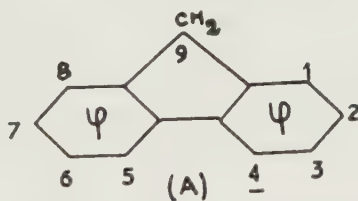
Je ne peux oublier également que sans l'aide du C. N. R. S., je n'aurais pu mener à bien ce travail et me consacrer à la Recherche.



INTRODUCTION

Les dérivés fluoréno-4, correspondant à la position ortho par rapport à la liaison biphenylique, n'ont pas été très étudiés jusqu'à ce jour car il y a quasi-impossibilité à fixer directement un substituant sur le fluorène en cette position, étant donné la faible réactivité de cette dernière.

C'est grâce à la remarquable constatation que firent, en 1888, C. GRAEBE et Ch. AUBIN sur la facilité avec laquelle l'acide diphenique pouvait se cycliser par déshydratation, en fluorénone carboxylique-4, que le premier dérivé du fluorène (A), en position 4, put être isolé.



Nous nous sommes proposés, dans ce travail, d'étudier :

— dans un 1^{er} chapitre : la préparation de l'acide fluorène carboxylique-4, ce qui nous entraîne nécessairement à étudier, d'une part la préparation de l'acide diphenique, d'autre part la cyclisation de ce dernier en acide fluorénone carboxylique-4.

— dans un 2^e chapitre : les dérivés obtenus à partir de l'acide fluorène carboxylique-4.

— dans un 3^e chapitre : l'acide fluorénone carboxylique-4, ses dérivés et les propriétés de la fonction cétone.



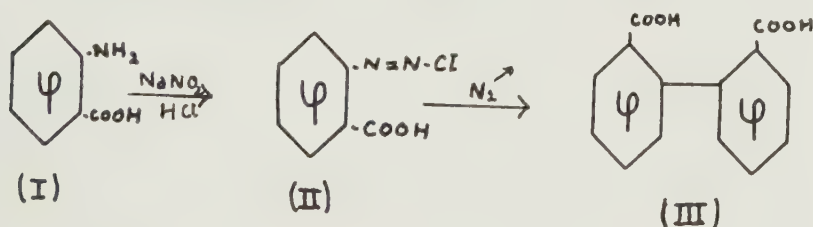
PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATIONS DE L'ACIDE DIPHÉNIQUE SA TRANSFORMATION EN ACIDE FLUORÉNONE CARBOXYLIQUE-4 OBTENTION DE L'ACIDE FLUORÈNE CARBOXYLIQUE-4 ACIDE FLUORÉNYLIDÈNE 9-9' DICARBOXYLIQUE 4-4'

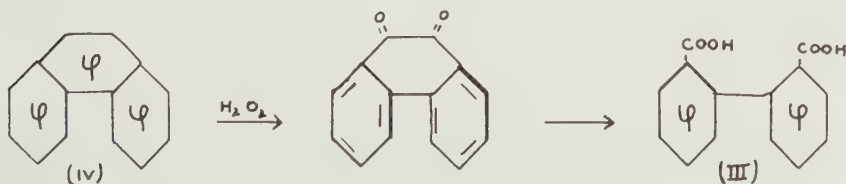
§ 1. — ACIDE DIPHÉNIQUE (III)

Deux méthodes sont proposées et ont été employées concurremment.

La première, classique, consiste à diazoter l'acide o-amino-benzoïque (I) puis à décomposer le sel de diazonium obtenu (II) par une solution mixte de sulfate de cuivre ammoniacale et de sulfate d'hydroxylamine sodée (1).



La seconde est basée sur l'oxydation par l'eau oxygénée à 110 volumes, du phénanthrène pur (IV) en solution acétique (2).



Si ces deux méthodes fournissent sensiblement les mêmes rendements de l'ordre de 60 %, nous avons, personnellement, préféré employer, le plus souvent possible, la seconde qui fournit, en une seule

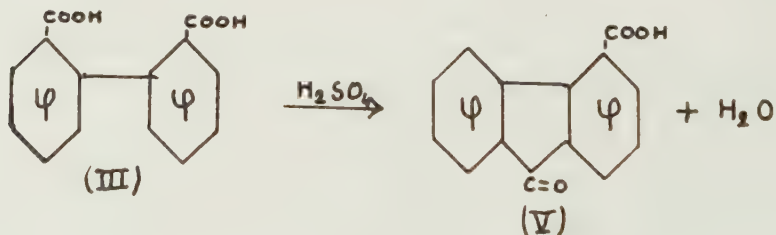
manipulation, une quantité plus importante de matière première à un état de pureté plus grand.

Il nous a été possible, en effet, de constater, sur plusieurs expériences, que la diazotation de l'acide o-amino-benzoïque et la décomposition qui la suit ne peuvent avoir lieu sur plus de 50 g d'acide initial, sans risque de diminution sensible dans le rendement de l'opération (rendements tombant à 30 ou 40 %), alors que l'oxydation du phénanthrène peut fournir, avec toujours les mêmes rendements, des quantités importantes de matière première. A propos de l'oxydation du phénanthrène, signalons que, outre les précautions élémentaires dans la manipulation de H_2O_2 (110 v.), il est absolument nécessaire de manipuler dans un ballon Grignard d'un volume double au moins de celui des réactifs à introduire et muni d'un réfrigérant puissant, à très large ouverture, car la réaction ne se déclenche ordinairement qu'au 1/3 de l'introduction totale de l'eau oxygénée, c'est-à-dire, assez violemment.

Signalons enfin que nous n'avons jamais employé la méthode de COHEN et CORMIER (3) basée sur l'oxydation, par l'acide nitrique fumant, en phase alcoolique ; cette méthode nous apparaissant comme très risquée, pour des résultats au plus identiques.

§ 2. — TRANSFORMATION DE L'ACIDE DIPHÉNIQUE EN ACIDE FLUORÉNONE CARBOXYLIQUE-4

Nous avons repris les travaux de C. GRAEBE et Ch. AUBIN (5), ainsi que ceux de C. GRAEBE et C. MENSCHING (4) dans lesquels il est signalé que l'on obtient facilement l'acide fluorénone carboxylique-4 (V) en traitant l'acide diphénique (III) par deux fois et demi son poids d'acide sulfurique, à 150° durant dix minutes.

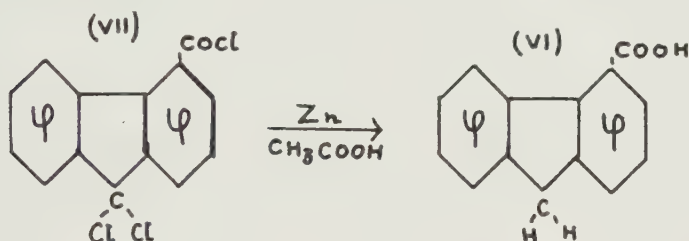


Au cours de maintes expériences, nous avons pu remarquer que les quantités d'acide diphénique traitées et le temps de contact, avaient une grosse importance sur le rendement. Si les quantités d'acide diphénique excèdent 50 g ou si le contact dépasse 5 à 6 minutes, à 150°, nous avons souvent obtenu un corps beaucoup plus foncé, très soluble dans

l'eau, fondant plus haut que prévu et dont l'analyse semble prouver qu'il s'agit d'un dérivé monosulfoné de l'acide fluorénone carboxylique-4. Ce corps se dissout dans la soude et reprécipite par l'acide chlorhydrique pour donner alors un composé ne fondant plus : sans doute le monosulfonate de sodium correspondant.

§ 3. — OBTENTION DE L'ACIDE FLUORÈNE CARBOXYLIQUE-4

La première synthèse de l'acide fluorène carboxylique-4 (VI) est due à GRAEBE et AUBIN (6) lesquels, en 1888, réduisirent le chlorure de l'acide dichloro-9,9-carboxylique-4 (VII), au moyen du zinc et de l'acide acétique. Ils notent comme point de fusion 175°.



Depuis, de nombreux chercheurs ont obtenu cet acide par réduction de l'acide fluorénone carboxylique-4. Citons, par exemple, W. BACHMANN et J. C. SHEEHAN (7) qui réduisent d'abord l'acide fluorénonique en acide fluorénol-9 carboxylique-4 au moyen du zinc et de la soude, puis l'acide alcool obtenu en acide fluorène carboxylique-4 par le mélange (iode, phosphore rouge) en solution méthylique. KAZNO SUZUKI (8) modifie la méthode en traitant directement l'acide cétonique par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge à 130-140° durant dix heures. Il note comme point de fusion du produit pur 189-191°. E. K. WEISBURGER et J. H. WEISBURGER (9), eux, appliquent la méthode de WOLFF-KISHNER (10) à l'acide cétonique, imités en cela par E. SAWICKI, F. E. RAY et V. GLOCKLIN (2).

Nous avons personnellement obtenu l'acide désiré en réduisant l'acide fluorénone carboxylique-4 en solution toluénique par le zinc amalgamé et l'acide chlorhydrique (méthode de CLEMMENSEN (11) modifiée par MARTIN (12)). Les rendements, dans ce cas, sont excessivement variables, oscillant de 75-80 % à 0-5 % suivant, semble-t-il, uniquement la qualité du zinc employé.

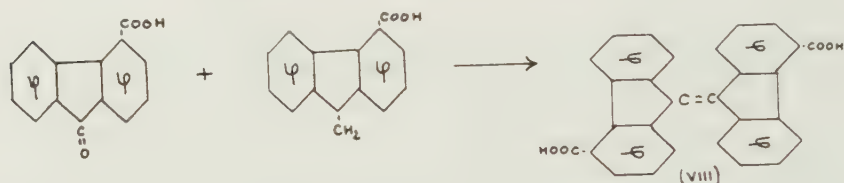
Nous avons également repris la méthode réductive de WOLFF-KISHNER. Il nous a été possible, dans ce cas précis, d'observer que les

rendements sont améliorés, soit légèrement par l'emploi du sodium (à la place de la potasse ou de la soude), soit nettement en introduisant l'hydrate d'hydrazine à 110-120° (température de début du dégagement gazeux) au lieu de 180-190° comme le mentionne la méthode générale. Les rendements varient alors de 60 à 85 %.

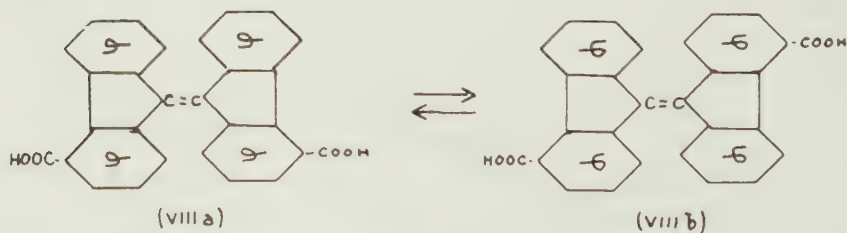
Par les deux méthodes nous obtenons un corps blanc, quelquefois légèrement bistré, fondant à 180-182°.

Nous avons essayé de réduire l'acide fluorénone-carboxylique-4 par l'étain en solution acéto-chlorhydrique ; cette expérience nous a fourni presque instantanément un corps rouge vif, de point de fusion très élevé ($F = 325^{\circ}$), redonnant l'acide cétonique par oxydation acéto-chromique, se dissolvant dans une solution alcaline et reprécipitant par HCl. Etant donné le grand pouvoir colorant de ce composé, la décoloration du Brome chloroformique est très difficile à constater. Il semble pourtant certain que nous soyons en présence de l'acide bifluorénylidène-9.9' dicarboxylique-4.4' (VIII) que F. BELL (13) a obtenu par une autre méthode. L'analyse confirme d'ailleurs la structure fulvénique attribuée à ce corps.

Il semble probable que ce corps provient de la condensation de la cétone initiale sur le dérivé fluorénique formé en cours de réaction :



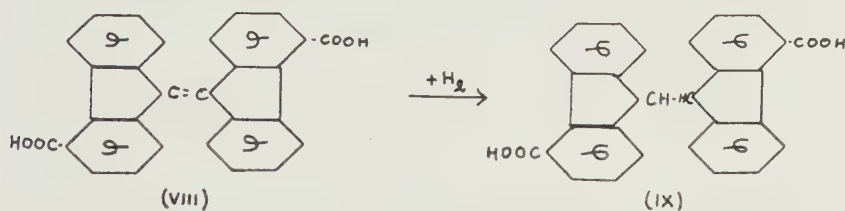
Nous n'avons pas isolé les deux formes isomères qui, théoriquement, doivent exister (VIII a et VIII b).



Quoique les rendements semblent très convenables, nous ne pouvons nous prononcer avec certitude sur ceux-ci, étant donné les grandes difficultés éprouvées pour éliminer totalement les sels d'étain formés lors des expériences portant, tant sur l'acide cétonique que sur son ester éthylique.

L'hydrogénation catalytique sous pression de l'acide bifluorénylidène-9.9' dicarboxylique-4.4' ci-dessus fournit un corps blanc, ayant les propriétés d'un acide, ne décolorant pas le brome chloroformique et dont l'analyse correspond aux résultats attendus. A la fusion, ce corps devient rouge.

Il semble que nous nous trouvions en présence de l'acide bifluorényl-9.9' dicarboxylique-4.4' (IX).



DEUXIÈME PARTIE

DÉRIVÉS OBTENUS A PARTIR DE L'ACIDE FLUORÈNE CARBOXYLIQUE-4

Nous nous sommes attachés, dans cette partie, à l'obtention de dérivés nouveaux à partir de l'acide fluorène carboxylique-4.

Signalons d'abord que des travaux antérieurs avaient permis d'isoler, outre l'acide, le chlorure (8), l'amide, le nitrile (14) et l'ester méthylique (6) correspondants ; l'amino-4 fluorène (15 et 2) et son dérivé N-méthoxycarbonylé, ainsi que le bromo-4 fluorène (15) étaient également connus.

Nous avons divisé l'étude de cette partie en 5 paragraphes.

- a) Obtention du formyl-4 fluorène. Synthèses à partir de ce dernier.
- b) Obtention de l'amino-4 fluorène.
- c) Etude du cyano-4-fluorène. Synthèse de l'aminométhyl-4 fluorène. Essais de cyclisation sur cette amine.
- d) Synthèses maloniques à partir du chlorure.
- e) Etude du méthylol-4 fluorène.

§ 1. — OBTENTION DU FORMYL-4 FLUORÈNE (X) SYNTHÈSES A PARTIR DE CET ALDÉHYDE

Nous avons songé obtenir cet aldéhyde par voie directe en appliquant la méthode de ROSENMUND (16) au chlorure d'acide. Divers essais en ce sens ont échoué totalement, aussi bien avec le catalyseur (Palladium sur Sulfate de baryum) « empoisonné » par la Quinoline-S qu'avec le catalyseur pur. Nous récupérons dans la plupart des cas le chlorure initial ; certaines tentatives ont fourni, outre le chlorure, un produit blanc semblant plus hydrogéné que l'aldéhyde attendu mais dont la similitude avec le méthylol-4 fluorène, obtenu par une autre méthode, n'est pas certainement établie.

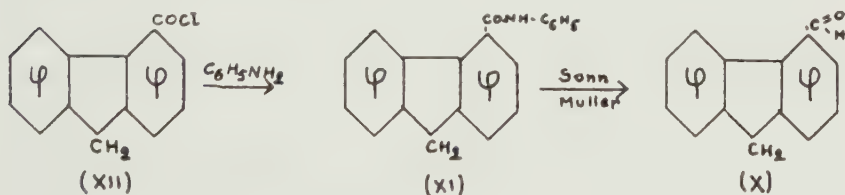
Une méthode récente, due à H. C. BROWN et B. C. SUBBA RAO (17) et qui permet l'obtention d'aldéhydes en traitant, à -78° , le chlorure correspondant par le tertio-isobutylate double de Lithium et d'Aluminium en solution dans le diglyme (éther diméthylque du diéthylène glycol) n'a rien donné. Nous récupérons intégralement le chlorure initial.

La méthode de STEPHEN (18) utilisant le nitrile comme produit initial a alors été essayée, sans plus de résultat. Nous récupérons, outre le nitrile initial, des résines.

Nous n'avons pas eu plus de succès en essayant plus tard, la méthode de SOMMELET (19) sur le chlorométhyl-4 fluorène.

Enfin, grâce à la méthode de SONN et MULLER (20), en passant par l'intermédiaire du phényl imidochlorure, nous avons pu atteindre le formyl-4 fluorène, avec des rendements variables, n'excédant jamais 35 %. Les principaux dérivés de cet aldéhyde ont été isolés.

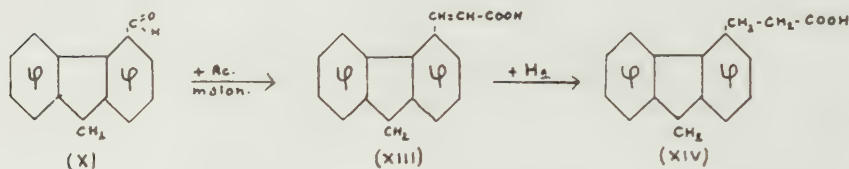
Pour appliquer cette méthode, nous avons dû obtenir préalablement le fluorène carbonanilide-4 (XI) qui se prépare très facilement, avec des rendements excellents, en traitant le chlorure (XII) par l'aniline. Cet anilide est ensuite transformé, par le pentachlorure de phosphore, en imidochlorure ; ce dernier est réduit par le chlorure stanneux sous forme de base de Schiff, laquelle est facilement hydrolysée en aldéhyde. Nous avons noté l'extrême importance que revêt l'emploi de produits parfaitement anhydres (éther, chlorure stanneux).



Une note récente de W. HAHN, Z. MAJEDA et T. PIECHOCKI (21) annonce la découverte, par ces auteurs, du formyl-4 fluorène par action du thiophénol sur les chlorures des acides fluorénone et fluorène carboxylique-4. Il est à noter cependant que les constantes données pour le formyl-4 fluorène et sa 2-4 dinitrophénylhydrazone diffèrent très sensiblement de celles que nous obtenons. Quelques expériences faites d'après cette publication nous ont prouvé l'extrême difficulté qu'il y a, lors de la purification, à chasser toute trace de thiophénol.

Des essais d'hydrogénation de l'aldéhyde en méthylol-4 fluorène ne nous ont rien donné d'intéressant.

Par contre, l'action de l'acide malonique sur l'aldéhyde obtenu nous a permis d'atteindre l'acide fluorényl-4-propénoïque (XIII), puis, par hydrogénation catalytique de ce dernier, l'acide fluorényl-4-propa-
noïque (XIV).



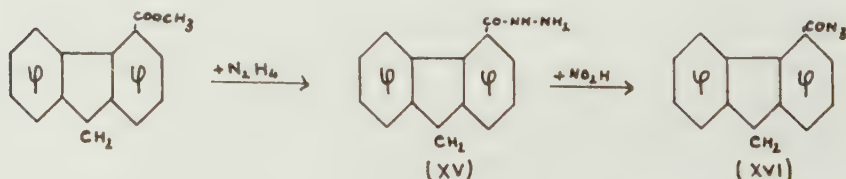
Des tentatives de cyclisation de ce dernier par l'acide polyphosphorique n'ont rien donné.

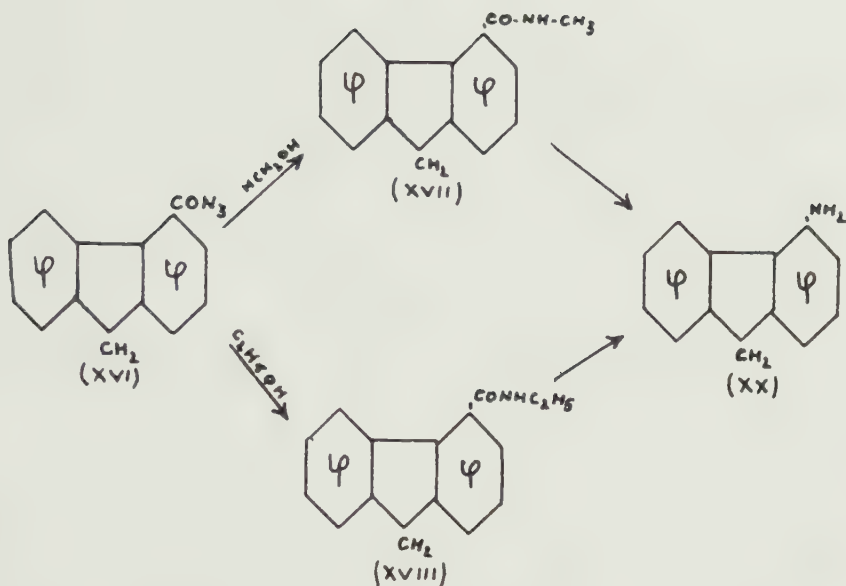
§ 2. — OBTENTION DE L'AMINO-4 FLUORÈNE

Nous avons tout d'abord tenté d'atteindre cette amine par la méthode d'HOFMANN (22) appliquée à l'amide. Nous obtenons d'ailleurs ce dernier par une méthode simple et rapide, avec d'excellents rendements, en versant directement la solution benzénique de chlorure fraîchement préparé dans une solution d'ammoniaque glacée.

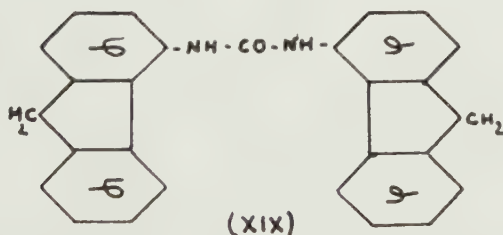
Contrairement à toute attente, la méthode d'HOFMANN n'a rien donné, bien que les manipulations aient été effectuées, soit en triturant l'amide dans le brome puis en versant la solution potassique, soit en introduisant l'amide dans la solution d'hypobromite fraîchement préparée. Les expériences en plus, ont été faites à diverses températures (0° - 10° - 20° - 50°).

Nous avons alors tenté la dégradation de CURTIUS (23) laquelle nous a fourni, avec des rendements globaux médiocres il est vrai, l'amino-4 fluorène. Nous avons pu isoler, au passage : le fluorène carbonhy-
drazide-4 (XV), le fluorène carbonazide-4 (XVI), les uréthanes méthy-
lique et éthylique (XVII et XVIII).





Un léger chauffage de l'azide dans le benzène anhydre fournit le dégagement prévu d'azote mais, au lieu de l'isocyanate attendu, nous avons isolé un produit qui donne, à l'analyse, des résultats concordants avec la formule XIX



qui représente la N-N'-difluorényl-4-4' urée.

La décomposition des uréthanes par la potasse alcoolique, à reflux, fournit l'amino-4 fluorène (XX).

§ 3. — ÉTUDE DU CYANO-4 FLUORÈNE SYNTHÈSE DE L'AMINOMÉTHYL-4 FLUORÈNE. ESSAIS DE CYCLISATION DE CETTE AMINE

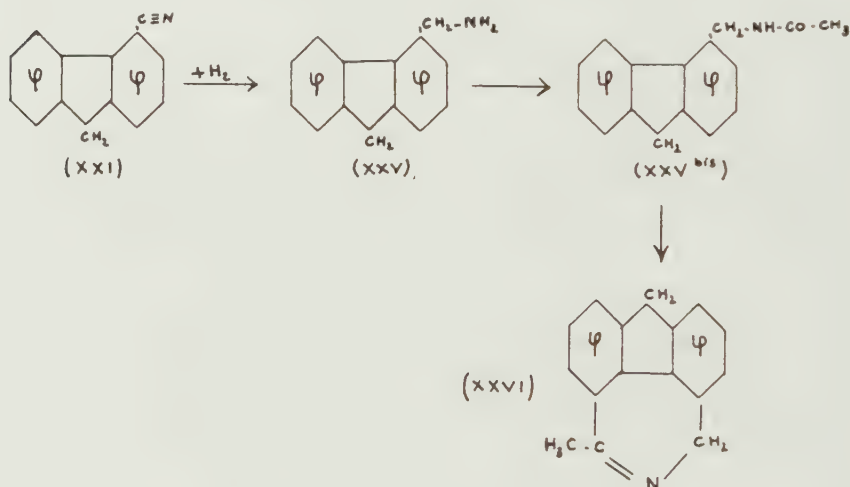
Nous avons obtenu le nitrile (XXI) dérivant de l'acide fluorène-carboxylique-4, par une méthode différente de celle employée par BACHMANN et BROCKWAY (14). Partant de l'amide sec, nous lui appli-

quons la méthode de R. DELABY (24), méthode nous fournissant très rapidement et avec d'excellents rendements, le nitrile escompté.

Le nitrile a été hydrogéné catalytiquement, en solution dans l'alcool absolu. L'amino-méthyl-4 fluorène prend naissance avec un rendement de l'ordre de 85 %, mais il nous a été impossible de l'isoler à l'état pur.

Par contre, en le transformant en picrate, chlorhydrate, dérivé acétylé, etc..., on obtient des composés bien définis, donnant à l'analyse des résultats corrects.

Sur le dérivé N-acétylé (XXV bis) de l'amino-méthyl-4 fluorène (XXV) nous avons fait des essais de cyclisation de la chaîne azotée, pensant obtenir des dérivés du type fluorényl méthyl azépine (XXVI).



Le traitement du dérivé acétylé par l'anhydride phosphorique dans la tétraline à reflux ne nous a fourni que des résines alors que l'action de l'oxychlorure de phosphore, sur le même dérivé, dans le toluène à reflux, si elle a donné moins de résines, ne nous a pas pour autant procuré de corps nouveau.

D'autres essais ont été tentés à partir de l'amino-méthyl-4 directement ; la méthode de PICTET et SPENGLER (25) seule nous a fourni un corps aminé, donnant un picrate, mais au sujet duquel les analyses ne permettent pas de conclure.

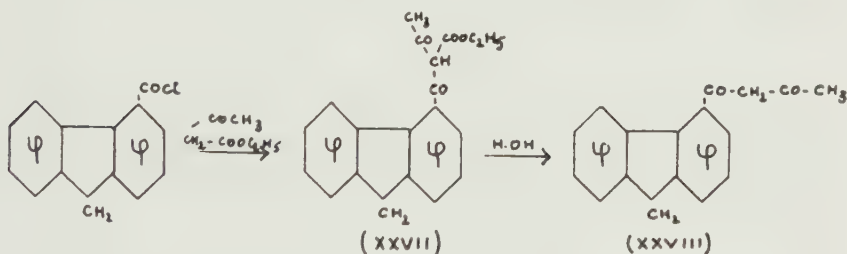
Des essais de réactions sur le nitrile, soit avec l'amidure de sodium (méthode de PINNER) (26), soit avec HCl sec gazeux (27 à 29) n'ont rien donné.

§ 4. — SYNTHÈSES MALONIQUES A PARTIR DU CHLORURE DE L'ACIDE FLUORENYL-4 CARBOXYLIQUE

Il était tentant de voir ce que donneraient le malonate d'éthyle sodé, le cyanacétate d'éthyle sodé ainsi que l'acéto acétate-d'éthyle sodé sur le chlorure.

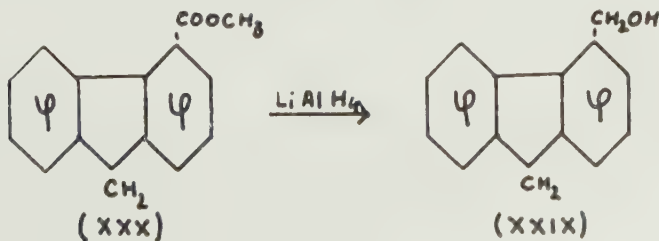
Nous avons donc préparé les trois dérivés sodés, d'une part en faisant réagir directement le sodium sur les trois esters éthyliques en milieu toluénique, d'autre part en utilisant l'éthylate de sodium comme agent de sodation.

Dans les trois cas le chlorure semble bien réagir sur le dérivé sodé antagoniste en fournissant des corps que l'on ne peut distiller que sous vide très poussé et qui cristallisent difficilement. Seule l'action du chlorure sur l'acéto-acétate d'éthyle sodé fournit un corps blanc, bien cristallisé, dont l'analyse permet de penser qu'il s'agit du (fluorényl-4) acéto-acétate d'éthyle (XXVII). Ce composé donne, par hydrolyse, la (fluorényl-4) butadione-2-4 (XXVIII).



§ 5. ÉTUDE DU MÉTHYLOL-4 FLUORÈNE

Nous avons vu, dans un paragraphe antérieur consacré à l'aldéhyde, que des essais d'hydrogénation de ce corps ne nous ont pas permis d'aboutir, d'une façon satisfaisante, au méthylol-4 fluorène (XXIX). Par contre, nous pouvons facilement atteindre ce composé en faisant



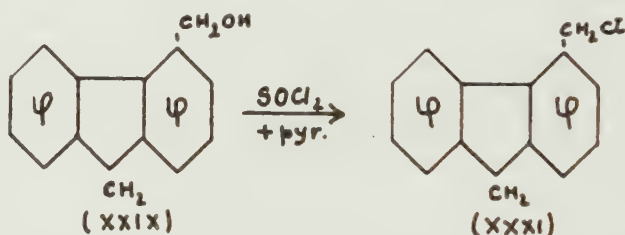
réagir, sur l'ester méthylique de l'acide fluorène carboxylique-4 (XXX) l'hydrure double d'Aluminium et de Lithium en milieu éther anhydre (des essais avec le tétrahydrofuranne comme solvant n'ont pas donné de produit aussi pur).

Quelques tentatives préliminaires utilisant l'ester méthylique comme corps initial ne nous ont rien fourni :

1° La méthode de BOUVEAULT et BLANC (30) est beaucoup trop brutale semble-t-il et ne nous a fourni presque que des résines.

2° Le borohydure de lithium et de potassium, lui, n'a rien donné.

Le méthylol-4 fluorène, traité par le chlorure de thionyle en présence de pyridine, fournit par distillation du produit frais et non absolument sec un corps qui, très purifié, est blanc : le chlorométhyl-4 fluorène (XXXI).



Des essais en vue de transformer le chlorométhyl en cyanométhyl-4 fluorène par action du cyanure de potassium, soit en milieu hydro-alcoolique, soit en tube scellé, n'ont pas été couronnés de succès.

TROISIÈME PARTIE

ACIDE FLUORÉNONE CARBOXYLIQUE-4 SES DÉRIVÉS. PROPRIÉTÉS DE LA FONCTION CÉTONE

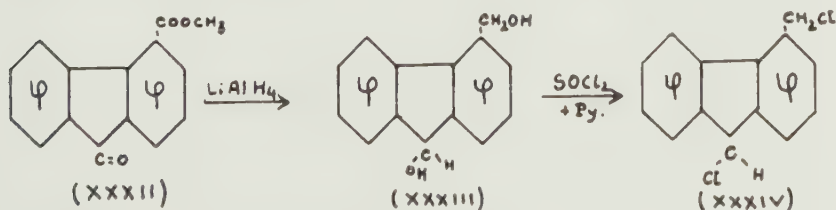
Il nous a paru nécessaire, en vue de synthèses futures, de bloquer la fonction cétone de l'acide fluorénone carboxylique-4.

Des essais de blocage de cette fonction par formation, soit du cétal au moyen de l'ester orthoformique (40) en présence d'acide chlorhydrique, soit du cétal cyclique par action du glycol sur la cétone en présence d'acide p.toluène sulfonique ne nous ont rien donné. Nous avons récupéré intégralement la cétone initiale.

Parmi les dérivés connus, nous retrouvons, dans cette série, sensiblement les mêmes fonctions déjà étudiées dans la série de l'acide fluorène carboxylique-4.

L'acide, en effet, est dû aux travaux de GRAEBE et AUBIN (4) comme nous l'avons déjà vu ; ces auteurs ont isolé également les esters méthyliques et éthyliques ; puis GRAEBE et SCHESTAKOV ainsi que d'autres chercheurs (32 à 36) isolèrent les chlorure, amide, nitrile. L'amino-4 fluorénone et le bromo-4 fluorénone furent également isolés (37 à 39) ainsi que le phénol (hydroxy-4 fluorénone) (32).

Nous avons fait réagir l'ester éthylique (XXXII) sur l'hydrure double d'Aluminium-Lithium dans l'éther anhydre ; nous avons ainsi pu isoler le diol correspondant (XXXIII) lequel, traité par le chlorure de thionyle en présence de pyridine, semble donner le chlorométhyl-4-chloro-9 fluorène (XXXIV).



Nous avons enfin essayé de faire réagir concurremment l'hydrate d'hydrazine et la phénylhydrazine sur l'ester éthylique de l'acide fluorénone-carboxylique-4.

L'action de l'hydrate d'hydrazine en solution éthanolique donne l'hydrazone (XXXV) sans aucune atteinte à la fonction ester et ceci que nous opérions à froid ou à reflux pendant plusieurs heures. L'action d'une solution de nitrite de sodium sur cette hydrazone dissous dans l'acide acétique fournit un corps orangé, cristallisable dans l'acide acétique.

La phénylhydrazine semble réagir de la même façon en fournissant la phénylhydrazone sans atteinte à la fonction ester. Cette phénylhydrazone, jaune vif, est douée d'un pouvoir colorant intense ; elle rosit vite à l'air et répond positivement au test des hydrazones. Traitée en solution alcoolique par le sodium, elle fournit un corps jaune, très colorant également, ne rosissant plus à l'air mais très difficile à cristalliser.

Enfin, bien que nous ayons traité cette hydrazone par un excès d'aldéhyde benzoïque, à reflux, pendant plusieurs heures, nous n'avons jamais pu revenir à la fluorénone.

Il semble donc que la fonction cétone résiste aux tentatives de céta-lisation mais réagisse en priorité en présence d'hydrazines.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DE L'ACIDE DIPHÉNIQUE

Nous avons utilisé les méthodes déjà citées (1 et 2).

Pour la première méthode, basée sur la diazotation de l'acide o. amino benzoïque, signalons qu'il n'y a pas intérêt à dépasser 50 g de matière première à traiter, sous peine de voir les rendements baisser sensiblement. Nous avons également noté que, lors de la décomposition du diazo par le sulfate de cuivre ammoniacal et le sulfate d'hydroxylamine sodé, il y a formation de très nombreuses mousses provenant du dégagement gazeux d'azote ; nous avons néanmoins réussi à mener la décomposition très rapidement :

1° en faisant arriver le diazo par une ampoule à brome plongeant le plus profondément possible au sein du mélange décomposant : sulfate de cuivre-sulfate d'hydroxylamine.

2° en brisant les mousses formées par l'emploi d'un tensio-actif (alcool n. heptylique).

3° en employant un ballon de volume au moins double de celui des liquides employés.

La purification de ce corps se fait par dissolution dans le carbonate de sodium et reprecipitation par l'acide chlorhydrique dilué ; on obtient un précipité blanc — $F = 229-230^{\circ}$ — (Il reste quelquefois des traces d'acide o. aminobenzoïque difficiles, alors, à éliminer).

La seconde méthode consistant à oxyder le phénanthrène pur impose, nous l'avons déjà noté, l'emploi d'un ballon de volume également double de celui des réactifs employés. D'autre part, l'extrême vigueur avec laquelle l'expérience démarre lorsqu'environ le tiers de l'eau oxygénée à employer a été introduit et le reflux très important d'acide acétique qui en résulte, imposent l'emploi d'un réfrigérant très puissant, à très large ouverture. Signalons également l'extrême exo-

thermicité résultant de l'emploi de l'anhydride acétique : là encore, l'emploi d'un réfrigérant très puissant s'impose. Les cristaux blancs, brillants, obtenus par refroidissement de la solution sont alors directement filtrés à l'eau. $F = 230-231^{\circ}$.

Les rendements dans les deux cas oscillent autour de 70 %.

CYCLISATION DE L'ACIDE DIPHÉNIQUE (III) EN ACIDE FLUORÉNONE CARBOXYLIQUE-4 (V)

Dans un erlenmeyer de 500 cc. muni d'un réfrigérant et d'une gaine thermométrique, et placé sur un agitateur magnétique chauffant, sont introduits 125 g d'acide sulfurique dont la température est portée à 150° . A cette température sont introduits 50 g d'acide diphenique qui se dissolvent instantanément dans l'acide en conférant à la solution une couleur rouge foncé. Après un laps de temps de 4 à 5 minutes maximum, la solution est versée, prudemment, sur de la glace pilée. Il y a immédiatement formation d'un précipité jaune vif lequel, filtré, abondamment lavé à l'eau et recristallisé dans l'éthanol fournit des cristaux jaunes. $F = 225-226^{\circ}$.

Si le temps de contact excède 5 minutes, à 150° , ou si l'acide diphenique a été introduit avant le chauffage de l'acide sulfurique, nous avons souvent constaté que la solution prend une teinte marron-verdâtre et que, en la versant dans la glace pilée, il n'y a plus apparition d'un précipité jaune vif mais formation d'une solution marron accompagnée d'un précipité de même couleur beaucoup moins abondant que celui escompté. Recristallisé dans l'éthanol, il fond à $290-295^{\circ}$. Ce précipité, dissout dans une solution de soude, est reprécipité par l'acide chlorhydrique. Il ne fond plus après ce traitement. Les résultats d'analyse ($\% S = 11$ au lieu de $\% S = 10,5$, pour l'acide fluorénone sulfonique (2 ou 3) carboxylique-4 ($C_{14}H_8O_6S$) nous incitent à penser que nous avons le dérivé monosulfoné.

RÉDUCTION DE L'ACIDE FLUORÉNONE CARBOXYLIQUE-4 (V) EN ACIDE FLUORÈNE CARBOXYLIQUE-4 (VI)

A) PAR LA MÉTHODE DE CLEMMENSEN (11-12)

Dans un ballon de 1 litre, type Grignard, muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome, d'une gaine thermométrique et chauffé par l'intermédiaire d'un chauffe-ballon, sont déposés 45 g d'acide fluorénone

carboxylique-4 ($\frac{2}{10}$ mole) puis 130 g de zinc en poudre (préalablement activé par 54 g de chlorure mercurique) ; on y adjoint une solution de 50 cc. d'acide chlorhydrique dans 200 cc. d'eau ainsi que 200 cc. de toluène et l'on chauffe 12 h. durant tout en maintenant une agitation très énergique et introduisant, toutes les 3 heures, 50 cc. d'acide chlorhydrique. On remarque, au fur et à mesure de la disparition du zinc, l'apparition d'un solide blanc qui se rassemble entre les deux phases, aqueuse et toluénique ; ce solide est filtré, dissout par une solution sodée, puis reprecipité par l'acide chlorhydrique dilué. Après recristallisation dans l'éthanol, on obtient des cristaux blancs $F = 180-181^{\circ}$. La phase toluénique, évaporée, laisse également déposer des cristaux blancs ou légèrement bistres $F = 181-183^{\circ}$.

Le rendement total de la réaction est de l'ordre de 70 %.

B) PAR LA MÉTHODE DE WOLFF-KISCHNER (10)

Nous avons repris cette méthode en dissolvant dans le diéthylène glycol chaud, soit de la potasse, soit de la soude, ou encore en faisant agir sur ce même diol, à froid, du sodium en quantité adéquate. Dans ce dernier cas, on opère de la façon suivante :

Dans un erlenmeyer de 500 cc. muni d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et reposant sur un agitateur magnétique chauffant, sont introduits 350 cc. de diéthylène glycol ; on y ajoute petit à petit 12,5 g de sodium, en laissant bien, entre chaque addition, tout le sodium réagir. Lorsque tout le sodium a disparu, on ajoute à l'alcoolate formé 50 g d'acide fluorénone carboxylique-4 : la solution se colore en vert foncé. La température est ensuite portée à $120-130^{\circ}$; on verse alors, goutte à goutte, au moyen de l'ampoule à brome, 25 cc. d'hydrate d'hydrazine (98 %) : le dégagement gazeux se produit, assez régulièrement durant les 4 heures de chauffage. Après refroidissement de la solution, cette dernière est diluée environ 3 fois par de l'eau, puis versée dans une solution chlorhydrique (N) glacée. Il se forme immédiatement un précipité blanc qui, essoré, lavé à l'eau et recristallisé dans l'éthanol fournit des cristaux blancs $F = 181-182^{\circ}$.

Le rendement de l'opération est de l'ordre de 75-80 %.

D'autres manipulations menées similairement avec la soude ou la potasse fournissent des rendements de l'ordre de 65-70 %.

OBTENTION DE L'ACIDE BIFLUORÉNYLIDÈNE-9-9' DICARBOXYLIQUE-4-4' (VIII)-

Dans un erlenmeyer de 250 cc., muni d'un réfrigérant et monté sur un agitateur électro-magnétique chauffant, sont déposés 22,5 g d'acide fluorénone carboxylique-4 et 24 g d'étain en poudre ; on y adjoint 100 cc. d'une solution acéto-chlorhydrique (50 cc. d'acide chlorhydrique, 50 cc. d'acide acétique). On remarque immédiatement une coloration orangée de la solution ; cette coloration fonce de plus en plus avec la durée de l'expérience et le chauffage ; on obtient assez rapidement une coloration rouge vif.

On laisse le mélange au reflux pendant 2 heures environ. Après refroidissement, on filtre le précipité rouge formé et on le laisse en contact pendant 3 heures avec une solution très diluée d'acide nitrique afin d'éliminer les traces d'étain et de sels d'étain formés. On filtre à nouveau le précipité et on le dissout dans l'éthanol. Les dernières traces de sels d'étain sont éliminées par barbottage de gaz sulfhydrique dans la solution éthanolique. Après filtration, la solution alcoolique est évaporée sous vide. Les cristaux rouges sont dissous dans une solution alcaline puis reprécipités par l'acide chlorhydrique dilué ; le précipité est finalement abondamment lavé à l'eau. Après recristallisation dans l'éthanol, on obtient des cristaux très rouges : $F = 325^{\circ}$.

Analyse :

calculé % ($C_{28}H_{16}O_4$) (P.M. = 416) C = 80,76 — H = 3,88

trouvé % C = 80,41 — H = 3,96

Ce corps, traité par un mélange acéto-chromique, redonne l'acide fluorénone carboxylique-4 ($F = 225^{\circ}$), mais nous n'avons pu observer, vu sa couleur, la réaction au brome chloroformique.

RÉDUCTION DE L'ACIDE DIFLUORENYLIDÈNE-9-9' DICARBOXYLIQUE-4-4' (VIII) EN ACIDE DIFLUO- RÉNYL-9-9' DICARBOXYLIQUE-4-4' (IX)

20,5 g (1 mole) de diacide sont dissous dans une solution de carbo-

20

nate de sodium, puis introduits dans une bombe d'autoclave ; on y adjoint une spatulée de 3 grammes environ de Palladium sur sulfate de baryum puis on ferme l'autoclave et on hydrogène, à froid, sous 70 atmosphères en agitant. Après 2 heures d'agitation, on arrête l'hy-

drogénation ; on filtre et reprécipite par une solution d'acide chlorhydrique dilué. On isole un précipité blanc fondant vers 310° après recristallisation dans l'éthanol. Ce corps est soluble dans les alcalis, insoluble dans les acides, ne décolore pas le brome chloroformique et ne colore pas une solution de tétranitrométhane.

Analyse :

calculé % ($C_{28}H_{18}O_4$) (P.M. = 418) C = 80,40 — H = 4,24

trouvé % C = 80,70 — H = 4,36

DEUXIÈME PARTIE

PRÉPARATION DU CHLORURE DE L'ACIDE FLUORÈNE CARBOXYLIQUE-4 (XII)

Nous avons repris l'expérience de KAZNO SUSUKI (*loc. cit.*) mais en faisant la réaction en présence du benzène et en variant les proportions de chlorure en thionyle (l'auteur prend en effet un très gros excès de chlorure de thionyle, soit 5 g de chlorure pour 3 d'acide fluorène carboxylique-4).

50 g d'acide sont mis en suspension dans 100 cc. de benzène anhydre ; on introduit lentement, au moyen d'une ampoule à brome, 50 g de chlorure de thionyle puis on porte le mélange à ébullition. Au bout d'une heure environ, on observe une dissolution totale ; la solution brune, limpide, est filtrée puis mise sous vide pour chasser l'excès de chlorure de thionyle restant et d'oxychlorure de phosphore formé. La solution benzénique du chlorure est traitée au noir Norit ; le benzène évaporé laisse 47 g de cristaux jaunes paille (Rendement : 85-86 %) — $F = 74^{\circ}$.

PRÉPARATION DE L'AMIDE

La solution benzénique de chlorure est versée sur une solution d'ammoniaque glacée ; il se forme un précipité blanc très abondant. Ce précipité est filtré, abondamment lavé à l'eau chlorhydrique (10 %) puis à l'eau ; séché et recristallisé dans l'éther, il fournit une masse soyeuse d'aiguilles blanches ($F = 225^{\circ}$) avec un rendement d'environ 95 %.

Analyse :

calculé % ($C_{14}H_{11}ON$) (P.M. = 209)

C = 80,38 — H = 5,26 — N = 6,69

trouvé % C = 80,39 — H = 5,40 — N = 6,82

Le filtrat est décanté : la solution benzénique, évaporée, ne fournit que quelques résines.

PRÉPARATION DU NITRILE

Nous avons appliqué la méthode générale de DELABY : déshydratation des amides par l'oxychlorure de phosphore en présence de pyridine.

Dans un erlenmeyer de 200 cc. muni d'un agitateur et d'une ampoule à brome et plongé dans un bain glacé, on introduit 20,9 g d'amide parfaitement sec puis 50 cc. de pyridine anhydre (conservée sur baryte) ; à l'aide de l'ampoule à brome, 20 cc. d'oxychlorure de phosphore sont versés goutte à goutte. Il se produit un fort échauffement en même temps que le mélange se prend en masse en devenant rose puis marron. Tout l'oxychlorure étant introduit, on laisse en contact encore une demi-heure, puis l'on verse très lentement, goutte à goutte au début, 100 cc. d'une solution chlorhydrique 20 % : en même temps qu'un fort échauffement, on constate la disparition du magmat et l'apparition d'un précipité blanc granuleux. Après filtration, lavage à l'eau chlorhydrique puis à l'eau, le précipité est recristallisé dans l'éthanol ; il fournit 14,9 g (Rendement 78 %) de nitrile fondant à 78°.

OBTENTION DU FORMYL-4 FLUORÈNE (X)

a) *par hydrogénation catalytique du chlorure (XII) (Méthode de Rosenmund) (16).*

22,8 g ($\frac{1}{10}$ mole) de chlorure fraîchement distillé sont dissous dans 200 cc. d'éther anhydre et introduits dans un ballon muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'une arrivée d'hydrogène. On ajoute une spatulée de palladium sur sulfate de baryum (environ 3 g). Le courant d'hydrogène passant dans le mélange fortement agité est arrêté environ au bout de 3 heures. La solution éthérée, est filtrée, évaporée sous vide. On recueille intégralement le chlorure initial.

La même expérience a été répétée en empoisonnant le catalyseur par le mélange quinquoline-soufre ; les mêmes résultats ont été obtenus.

b) *par la méthode de Subba Rao (17).*

Nous avons tout d'abord préparé le tertio-isobutylate double de lithium et d'aluminium dans le diglyme (éther diméthylique du diéthylène glycol) comme il est spécifié dans l'article de BROWN et SUBBA RAO (préparation D).

Dans un erlenmeyer de 500 cc., ensuite, sont introduits 4,56 g de chlorure fraîchement distillé, dissous dans 50 cc. de diglyme ; l'erlenmeyer est fixé sur un agitateur électro-magnétique, plongé dans un mélange réfrigérant à -80° et muni d'un tube à dégagement rempli de chlorure de calcium et d'une ampoule à brome. On fait couler lentement, par l'ampoule à brome, 150 cc. de l'hydruure double préalablement préparé (durée de l'addition 1 heure environ). La température est maintenue à -78° durant l'opération. Au bout d'une heure, le mélange est ramené à température ambiante tout en continuant l'agitation, puis il est hydrolysé très lentement par 100 cc. d'une solution sulfurique 5 %. Il se forme un précipité blanc qui, essoré et séché, s'avère être le chlorure initial.

c) *par la méthode de Stephen (18), par la méthode de Sommelet (19).*

La méthode de STEPHEN (action du chlorure stanneux, dissous dans l'éther saturé en acide chlorhydrique, sur le nitrile) et la méthode de SOMMELET (action de l'hexaméthylènetétramine sur le dérivé chlorométhylé) n'ont été tentées que deux fois mais n'ont absolument rien donné.

d) *par la méthode de Sonn et Muller (20).*

Pour appliquer cette méthode nous avons dû, d'abord, préparer le fluorène carboxanilide-4 (XI) ; pour cela, 15 g de chlorure, dissous dans l'éther anhydre, sont introduits dans un erlenmeyer muni d'une agitation électro-magnétique et plongé dans un bain réfrigérant. On adjoint à cette solution, au moyen d'une ampoule à brome, 13 g d'aniline bidistillée dissous dans 20 cc. d'éther anhydre ; il se forme immédiatement un précipité abondant, blanc neigeux. Le précipité est filtré, lavé à l'éther et rapidement recristallisé dans le méthanol. Il fournit 18,5 g (Rendement 98 %) d'un produit blanc, cristallisé en longues aiguilles, rosissant très vite à l'air. $F = 198^{\circ}$.

Analyse :

calculé % ($C_{20}H_{15}ON$) (P.M. = 285)

C = 84,18 — H = 5,30 — N = 4,91

trouvé % C = 84,02 — H = 5,50 — N = 5,10

Ce carboxanilide, séché, est transformé en imidochlorure en solution dans le tétrachloréthane, par 13 g de pentachlorure de phosphore, au reflux pendant 1 heure et demie.

Il a été préparé d'autre part, une solution de 130 g de chlorure stan-

neux anhydre dans 500 cc. d'éther également anhydre saturé par un courant d'acide chlorhydrique sec, gazeux, passant pendant 9 heures.

Après avoir chassé environ la moitié du tétrachloréthane et éliminé sous vide la plus grande partie de l'oxychlorure de phosphore formé lors de la préparation de l'imidochlorure, la solution de ce dernier est versée dans la solution étherée, chlorhydrique, de chlorure stanneux ; un précipité rouge-orangé se forme immédiatement. Le mélange est mis une nuit au réfrigérateur, puis filtré. La base de Schiff, formant le solide filtré, est lavée à l'éther anhydre puis laissée à l'air 1 heure ; elle est ensuite hydrolysée par un mélange de 50 cc. d'acide acétique, 44 cc. d'acide chlorhydrique et 82 cc. d'eau au reflux pendant 1 heure et demie : on observe d'abord une dissolution, puis des gouttelettes brunâtres d'aniline apparaissent. Au refroidissement, il se forme de longues aiguilles soyeuses qui, filtrées, fournissent 6 g (Rendement 48 %) d'un produit qui fond à 81-82°. La recristallisation dans l'éther amène le point de fusion à 85-86°.

Analyse :

calculé % ($C_{14}H_{10}O$) (P.M. = 194) C = 86,56 — H = 5,19

trouvé % C = 85,53 — H = 5,35

DÉRIVÉS DE L'ALDÉHYDE

1° DIACÉTATE

Obtenu en laissant en contact pendant 1 heure et demie, 0,2 g d'aldéhyde et 6 cc. d'anhydride acétique en présence d'une trace d'acide sulfurique. Le mélange est ensuite versé dans l'eau glacée : un précipité blanc apparaît. Ce précipité, filtré, lavé à l'eau et recristallisé dans l'alcool à 50 % donne un produit blanc, très pulvérulent, fondant à 118-119°.

Analyse :

calculé % $C_{18}H_{16}O_4$ (P.M. = 296) C = 72,95 — H = 5,45

trouvé % C = 72,78 — H = 5,59

2° 2-4-DINITROPHÉNYLHYDRAZONE

Elle est obtenue en traitant une solution alcoolique d'aldéhyde par une solution alcoolique sulfurique de dinitro 2-4-phénylhydrazine à 20 g/litre. Cristaux rouges. F = 298-299°.

Analyse :

calculé % ($C_{20}H_{14}O_4N_4$) (P.M. = 374)

C = 64,16 — H = 3,77 — N = 14,97

trouvé % C = 64,29 — H = 4,05 — N = 15,10

3° OXIME

Obtenue en traitant l'aldéhyde par une solution alcoolique à 50 % de chlorhydrate d'hydroxylamine à reflux pendant 30 minutes. Le précipité blanc est recristallisé dans l'éthanol. F = 144°.

Analyse :

calculé % ($C_{14}H_{11}ON$) (P.M. = 209)

C = 80,35 — H = 5,30 — N = 6,70

trouvé % C = 80,17 — H = 5,52 — N = 6,62

ESSAIS D'HYDROGÉNATION DU FORMYL-4 FLUORÈNE

1° A PRESSION NORMALE

2 g d'aldéhyde sont dissous dans 10 cc. d'éthanol et introduits dans une petite fiole à hydrogéner avec environ 3 g de Nickel activé ; le milieu n'est pas alcalinisé. L'agitation et le contact gaz-liquide sont maintenus 1 heure. La solution est filtrée, l'alcool évaporé ; on retrouve 1,8 g d'aldéhyde.

2° SOUS PRESSION

10 g d'aldéhyde sont dissous dans 50 cc. d'éthanol et introduits dans une bombe d'autoclave de 250 cc.

Les expériences ont eu lieu comme suit :

a) en présence de Nickel activé, sans trace de soude :

— à 20° sous 20 kg durant 3 heures,

— à 50° sous 20 kg durant 3 heures,

b) en présence de palladium et dans les mêmes conditions.

Dans tous les cas, nous récupérons presque intégralement l'aldéhyde initial.

ACIDE FLUORENYL-4 PROPENOÏQUE (XIII)

3,8 g (1 mole) d'aldéhyde sont introduits dans un erlenmeyer de

50

50 cc. avec 10 cc. de pyridine. On ajoute 2,2 g d'acide malonique et

l'on chauffe à 70-80° durant 1/2 heure. Après refroidissement, la solution est versée dans une solution chlorhydrique 10 %, glacée ; il se forme un précipité blanc qui, lavé à l'eau chlorhydrique, puis à l'eau, est recristallisé dans l'éthanol $F = 242^{\circ}$.

Ce composé décolore légèrement le brome chloroformique mais ne colore pas une solution chloroformique de tétranitrométhane.

Analyse :

calculé % ($C_{16}H_{12}O_2$) (P.M. = 236) C = 81,34 — H = 5,12

trouvé % C = 80,89 — H = 5,33

OBTENTION DE L'ACIDE FLUORÈNE PROPANOÏQUE-4 (XIV)

4,8 g d'acide fluorényl-4 propénoïque sont dissous dans une solution de bicarbonate de potassium. On y ajoute environ 2 g de Nickel activé et l'on hydrogène sous 10 kg de pression, à froid. La solution finale, filtrée, est reprecipitée par l'acide chlorhydrique dilué et fournit 4,6 g d'un produit blanc qui, lavé et recristallisé dans l'éthanol fond à 177°.

Analyse :

calculé % ($C_{16}H_{14}O_2$) (P.M. = 238) C = 80,63 — H = 5,92

trouvé % C = 80,54 — H = 6,14

OBTENTION DE L'AMINO-4 FLUORÈNE (XX)

1° MÉTHODE DE DÉGRADATION D'HOFMANN (22)

Dans un erlenmeyer de 50 cc., refroidi par un bain de glace, on introduit 5,6 g de potasse de 20 cc. d'eau ; y sont adjoints 21 g ($\frac{1}{10}$ mole) de fluorène carboxamide-4. La température étant maintenue entre 0 et 5°, on fait couler alors lentement, au moyen d'une ampoule à brome, 16 g de brome. Tout le brome étant introduit, on laisse l'agitation environ 1/2 heure ; l'amide blanche est rapidement devenue marron foncé. Le mélange est alors filtré, lavé à l'eau et recristallisé dans l'éther pour fournir 19,5 g d'amide de départ.

La même expérience a été faite à 20°, 40° et même 50°, toujours sans résultat.

Nous avons également tenté de mener l'expérience aux mêmes températures, en triturant l'amide dans le brome puis en ajoutant la solution potassique : les mêmes résultats négatifs ont été enregistrés.

2° MÉTHODE DE DÉGRADATION DE CURTIUS (23)

Nous avons vu que cette méthode nous avait permis d'atteindre l'amino-fluorène-4 par l'intermédiaire de l'hydrazide, de l'azide, des uréthanes : étudions la préparation de ces dérivés et l'obtention de l'amino-fluorène-4.

a) *Obtention de l'hydrazido-4 fluorène (XV).*

Dans un erlenmeyer pourvu d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant, monté sur un agitateur électro-magnétique chauffant, sont introduits 3 g d'ester méthylique de l'acide fluorène carboxylique-4 en solution dans le méthanol puis, au moyen de l'ampoule à brome, 3 g d'hydrate d'hydrazine à 98 %. Le chauffage maintient l'ensemble à reflux durant 2 heures. A ce moment, la solution est concentrée jusqu'à début de cristallisation ; après refroidissement on constate la présence d'un abondant précipité blanc. Ce précipité filtré et recristallisé dans le méthanol fournit 2,6 g (rendement 85 % environ) d'un produit fondant à 165-166°.

Analyse : calculé % ($C_{14}H_{12}ON_2$) (P.M. = 224)

	C = 74,90 — H = 5,40 — N = 12,49
<i>trouvé %</i>	C = 75,04 — H = 5,34 — N = 12,62

b) *Obtention du fluorène carbonazide-4 (XVI).*

Dans un bécher, 5 g d'hydrazido-fluorène-4 obtenus sont dissous dans le minimum d'acide acétique cristallisable. La solution limpide obtenue est légèrement jaune-vert. Le bécher est plongé dans un bain glace-sel et l'on introduit lentement, au moyen d'une ampoule à brome, une solution de 5 g de nitrite de sodium dans 20 cc. d'eau. Dès la première goutte il se forme un louche, puis un précipité de plus en plus abondant, en même temps qu'apparaissent des vapeurs nitreuses. Le précipité, blanc-vert, est filtré. Desséché jusqu'à poids constant, il se présente sous forme de poudre amorphe pesant finalement 4,3 g (rendement 86 %). Le produit semble fondre vers 93-95° et se décompose violemment vers 98-100°. Aucune analyse n'a été demandée sur ce produit étant donné ses risques explosifs. Sa structure a été admise et semble confirmée par ses dérivés.

c) *Obtention du N (fluorényl-4) carbamate d'éthyle (uréthane éthylique) (XVIII).*

3 g de fluorène carbonazide-4 secs sont placés dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'un système permettant de mesurer le volume

gazeux dégagé ; on y adjoint 20 cc. d'éthanol anhydre et l'on chauffe. Presque immédiatement le dégagement gazeux commence : lent d'abord puis très rapide et quasi complet en quelques secondes, très lent enfin (au total, environ 250 cc. sont dégagés). Après retour à la température ambiante, on concentre la solution jusqu'à apparition de cristaux blancs. Le précipité cristallin, blanc à reflets verts, pèse 2,8 g et est recristallisé dans l'éthanol (rendement 87 %). $F = 108^{\circ}$.

Analyse : calculé % ($C_{16}H_{15}O_2N$) (P.M. = 253)

	C = 75,85 — H = 5,97 — N = 5,53
<i>trouvé %</i>	C = 75,71 — H = 6,09 — N = 5,72

Nous avons obtenu également l'uréthane méthylique déjà isolé par d'autres auteurs (*loc. cit.*) ; comme eux, nous trouvons un corps blanc $F = 122^{\circ}$ (méthanol).

Analyse : calculé % ($C_{15}H_{13}O_2N$) (P.M. = 239)

	C = 75,26 — H = 5,48 — N = 5,85
<i>trouvé %</i>	C = 75,26 — H = 5,61 — N = 5,89

d) *Décomposition de l'azide dans le benzène anhydre.*

3 g de carbonazide-4 fluorène sont placés dans les mêmes conditions que précédemment. On constate bien le dégagement gazeux attendu mais le corps brun cristallisé dans le benzène ne fournit pas, à l'analyse, les résultats attendus pour l'isocyanate (% C = 81,4 — % H = 4,34 — % N = 6,75).

D'autre part, son point de fusion élevé ($F = 320^{\circ}$) laisse présager un squelette carboné très dense.

Nous pensons que, malgré les précautions prises pour éviter l'humidité, il y a hydrolyse en N-N' difluorényl-4-4' urée (XIX) dont l'analyse serait % C = 83,47 — % H = 5,19 — % N = 7,21 alors que nous obtenons % C = 83,04 — % H = 5,81 — % N = 7,24

e) *Obtention de l'amino-4 fluorène (XX).*

Signalons tout d'abord que les uréthanes éthyliques et méthyliques ne nous ont pas fourni l'amino-4 fluorène lorsque nous avons essayé de les hydrolyser par l'acide chlorhydrique concentré, soit au reflux, soit en tube scellé :

5 g de N(fluorényl-4) carbamate d'éthyle sont dissous dans 20 cc. d'éthanol ; on y adjoint une solution concentrée de potasse alcoolique et l'on porte à reflux durant 1 heure. Au refroidissement apparaissent des cristaux blancs qui, filtrés, lavés à l'eau et recristallisés dans l'éthanol, fondent à 118° . Poids : 3,2 g. Rendement 84 %.

Analyse :

calculé % ($C_{13}H_{11}N$) (P.M. = 193)

C = 86,14 — H = 6,12 — N = 7,73

trouvé % C = 86,14 — H = 6,13 — N = 7,78

Dérivés.

Le chlorhydrate se fait bien dans le benzène anhydre mais se décompose très rapidement à la filtration.

OBTENTION DE L'AMINO-MÉTHYL-4 FLUORÈNE (XXV)

Dans une fiole à hydrogéner de 250 cc. on introduit 4 g de cyano-4 fluorène sec, dissout dans 75 cc. d'éthanol absolu. On y adjoint une spatulée de Nickel activé, préalablement lavé 2 fois à l'alcool absolu, et quelques gouttes de soude. L'agitation étant branchée, on constate que l'absorption de l'hydrogène (environ 950 cc.) se fait très rapidement. L'agitation et le contact gaz-solution est encore laissé 1 heure après l'absorption du volume désiré. La solution alcoolique est ensuite filtrée, puis évaporée sous vide. Il se dépose des cristaux blancs qui, séchés au dessiccateur sur chlorure de calcium, après lavage à l'eau pour éliminer toute trace de soude, pèsent 3,6 g (rendement environ 85 %).

Toutes les analyses ne permettraient pas de conclure à l'obtention de l'amino-méthyl-4 fluorène si nous n'avions des résultats très corrects pour les dérivés.

Le meilleur résultat obtenu en effet, est celui relatif à un corps obtenu par sublimation, vers 200° ; l'analyse fournit :

% C = 83,48 — % H = 8,03 alors que nous attendons pour $C_{14}H_{13}N$ (P.M. = 195) % C = 86,12 — % H = 6,71.

DÉRIVÉS

— *Chlorhydrate :*

Obtenu par passage d'un courant gazeux d'acide chlorhydrique sec, dans une solution benzénique anhydre du corps provenant de l'hydrogénation du nitrile.

Corps blanc, amorphe, semblant se décomposer vers 215° sans fusion préalable.

Analyse :

calculé % ($C_{14}H_{14}NCl$) (P.M. = 231)

C = 72,55 — H = 6,09 — N = 6,04 — Cl = 15,32

trouvé % C = 72,14 — H = 6,27 — N = 6,03 — Cl = 15,15

— *Picrate* :

Obtenu par adjonction à une solution éthanolique tiédie d'acide picrique, d'une solution éthanolique du corps supposé aminé. Aiguilles jaunes. $F = 256^{\circ}$.

Analyse :

calculé % ($C_{14}H_{13}N$, $C_6H_3O_7N_3$) (P.M. = 424) $N = 13,20$

trouvé % $N = 13,21$

— *N-Acétyl amino-méthyl-4 fluorène* :

Obtenu en chauffant une demi-heure 2 g de produit avec 5 cc. d'anhydride acétique. Il se forme, au refroidissement, des cristaux blancs qui fondent à $194-195^{\circ}$.

Analyse :

calculé % ($C_{16}H_{15}ON$) (P.M. = 237)

$C = 81,07$ — $H = 6,37$ — $N = 5,90$

trouvé % $C = 80,89$ — $H = 6,25$ — $N = 6,11$

Il semble donc qu'il y ait présence, lors de la réduction du cyano-4 fluorène d'un corps non aminé, à faible pourcentage en carbone et fort pourcentage en hydrogène.

ESSAIS DE CYCLISATION DE L'AMINO-MÉTHYL-4 FLUORÈNE

1^o 5 g de dérivé acétylé sont chauffés, à reflux, pendant 1 heure en présence d'anhydride phosphorique (5 g) dans la tétraline (50 cc.). Il se forme une masse pâteuse arrêtant toute agitation en même temps que la solution devient noirâtre. Après refroidissement, on dissout la pâte par adjonction d'une solution sodée à 10 % (200 cc.). La solution de tétraline, décantée puis séchée sur sulfate de soude, ne fournit que des résines à l'évaporation. La solution aqueuse ne nous laisse également rien isoler.

La même expérience a été tentée dans le toluène (50 cc.) en présence d'oxychlorure de phosphore (4 g) ; dans ce cas, nous isolons un peu de dérivé initial dans la phase toluénique et pas mal de résines.

2^o A 5 g de dérivé acétylé nous avons appliqué la méthode de PIC-
TET et SPENGLER, adjonction de 3 cc. de formaldéhyde à 30 % et 10 cc. d'acide chlorhydrique en solution. Dès le début du chauffage, nous avons pu observer une coloration brune du dérivé acétylé suivie immédiatement d'une dissolution et d'une apparition de gouttelettes hui-

leuses brunes. Le reflux a été laissé 2 heures durant. Après refroidissement de la solution et son épuisement à l'éther, nous avons décanté la phase éthérée ; après séchage de cette dernière et son évaporation qui ne laisse qu'une huile brunâtre incristallisable, nous avons repris à l'éthanol puis avons ajouté à cette solution éthanolique une solution alcoolique d'acide picrique ; il se forme des cristaux jaunes ($F = 183^{\circ}$) qui ne sont pas de l'acide picrique ($F = 122^{\circ}$) mais dont l'analyse ne fournit qu'en azote, un résultat approchant de celui escompté pour le picrate du dérivé azépinique attendu :

<i>calculé</i> % $C_{22}H_{16}O_7N_4$ (P.M. = 448)	N = 12,83
<i>trouvé</i> %	N = 13,12

SYNTHÈSES MALONIQUES A PARTIR DU CHLORURE

RÉACTION DU CHLORURE DE L'ACIDE FLUORÈNE CARBOXYLIQUE-4 SUR L'ACÉTO-ACÉTATE D'ÉTHYLE SODÉ

Nous avons préparé l'acéto-acétate d'éthyle sodé par deux voies différentes :

1° Dans un erlenmeyer de 100 cc. muni d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant et monté sur un agitateur électro-magnétique, sont introduits 20 cc. d'éthanol anhydre puis, par petites fractions, 2,5 g de sodium. Après disparition du sodium et refroidissement, 14,6 g d'acéto-acétate d'éthyle sont adjoints au moyen de l'ampoule à brome. Il se forme rapidement un louche. L'excès d'alcool est distillé.

2° Avec le même montage, la manipulation est menée comme suit : 2,5 g de sodium sont introduits dans l'erlenmeyer avec 20 cc. de benzène anhydre ; on y adjoint lentement 4,6 g d'acéto acétate d'éthyle dissouts dans 10 cc. de benzène anhydre. On remarque très vite une précipitation gélatineuse d'acéto-acétate d'éthyle sodé.

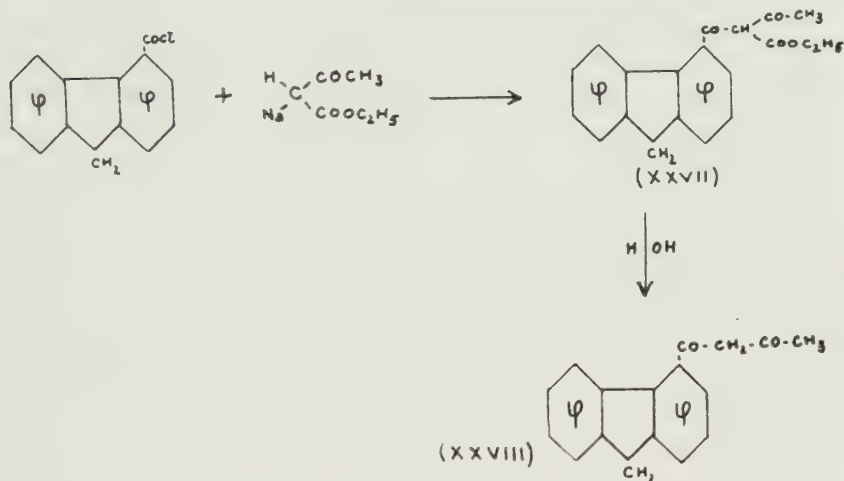
A la solution d'acéto-acétate d'éthyle sodé préparée par l'une ou l'autre voie, on ajoute lentement 23 g de chlorure dissous dans le benzène anhydre. Il y a formation d'un précipité de chlorure de sodium. Après filtration et évaporation du benzène il reste un produit foncé, très visqueux, que l'on ne peut distiller que sous vide poussé si l'on veut éviter les résinifications ; il passe ainsi environ 30 % (calculé sur le chlorure initial) d'un produit liquide, très visqueux, incolore. Ce produit cristallise rapidement et, recristallisé dans l'éthanol, fond à $116-117^{\circ}$.

L'analyse fournit :

calculé % ($C_{20}H_{18}O_4$) (P.M. = 322) C = 74,51 — H = 5,63

trouvé % C = 75,06 — H = 5,83

L'hydrolyse de ce produit fournit un corps cristallisé, blanc, fondant à 52-53° (éthanol) mais dont nous n'avons pu faire la 2-4 dinitrophénylhydrazone quoique l'analyse semble prouver que nous soyons bien en présence de la (fluorényl-4) butanedione-2-4 (XXVIII) d'après le schéma réactionnel déjà cité :



Analyse :

calculé % ($C_{17}H_{14}O_2$) (P.M. = 250) C = 81,6 — H = 5,6

trouvé % C = 82,01 — H = 5,76

Les autres réactions faites par action du chlorure, soit sur le cyanacétate d'éthyle sodé, soit sur le malonate d'éthyle sodé, ne nous ont fourni, à la distillation sous vide poussé, que beaucoup de résines et un faible pourcentage de corps liquides, visqueux, incolores, dont la structure n'a pu être déterminée par les analyses, et qui ne semblent pas répondre aux dérivés escomptés.

PRÉPARATION DU MÉTHYLOL-4 FLUORÈNE (XXIX)

Nous avons tout d'abord tenté de réduire l'ester méthylique de l'acide fluorène carboxylique-4 par le sodium en milieu alcoolique (méthode de BOUVEAULT et BLANC) puis par le borohydrure de Lithium et Potassium.

Ces deux méthodes nous ont permis de constater que la première semble être beaucoup trop active et ne fournit que des résines alors que la seconde laisse l'ester inattaqué.

La réduction de l'ester par l'hydrure double d'Aluminium et de Lithium donne, par contre, d'excellents résultats.

Dans un ballon de 500 cc. à 3 tubulures rodées, muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant assez puissant et d'une ampoule à brome, sont introduits 14,6 g d'ester méthylique sec, dissous dans l'éther anhydre ; tout en maintenant une agitation énergique et en refroidissant le ballon par un mélange glace-sel, on adjoint à cette solution, 3,4 g d'hydrure double de Lithium et d'Aluminium en suspension dans l'éther anhydre. Il y a un fort dégagement gazeux au début ; ce départ d'hydrogène va en s'atténuant ensuite jusqu'à la fin de la réaction qui dure 3 heures environ.

Tout en maintenant l'agitation et le refroidissement, on décompose l'excès d'hydrure par adjonction très lente de 250 cc. d'une solution sulfurique contenant 25 cc. d'acide sulfurique et 225 cc. d'eau. Après décantation de la phase étherée et double reprise à l'éther de la phase aqueuse, les phases étherées sont réunies, séchées sur sulfate de sodium. l'éther est chassé sous vide et laisse déposer 10,3 g de cristaux blancs (Rendement environ 80 %) qui, recristallisés dans l'éthanol, fondent à 128-129°.

Analyse :

calculé % ($C_{14}H_{12}O$) (P.M. = 196) C = 85,75 — H = 6,17

trouvé C = 85,98 — H = 6,23

Des expériences similaires effectuées dans le tétrahydrofurane nous ont fourni le même corps mais avec plus de résines ; et d'autre part, le corps est plus difficile à purifier.

DÉRIVÉ

— *Phényluréthane.*

0,5 g de (fluorényl-4) méthylol sont dissous dans l'éther de pétrole 100-120 ; on y adjoint 0,4 cc. d'isocyanate de phényle et on maintient l'ébullition durant 15 à 20 minutes. Au refroidissement apparaissent des cristaux blancs qui forment rapidement une masse compacte. Le précipité, filtré, est recristallisé dans l'éther de pétrole 100-120.

On obtient des cristaux blancs : F = 148-149°.

Analyse : calculé % ($C_{21}H_{17}O_2N$) (P.M. = 315)

C = 79,97 — H = 5,43 — N = 4,44

trouvé % C = 79,79 — H = 5,80 — N = 4,76

PRÉPARATION DU CHLOROMÉTHYL-4 FLUORÈNE (XXXI)

19,6 g de (fluorényl-4) méthylol sont introduits dans un erlenmeyer de 100 cc. parfaitement séché et muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome ; on y adjoint 20 cc. de pyridine sèche, conservée sur baryte, puis, par l'ampoule à brome 13,2 g de chlorure de thionyle dissous dans 15 cc. de benzène anhydre. On porte à reflux durant 30 minutes puis, après refroidissement, filtration et traitement rapide par quelques cc. d'eau glacée, on décante ; la phase benzénique est séchée, puis le benzène est distillé. Le reliquat est dissous dans l'éther 65°, rapidement séché sur sulfate de sodium puis distillé. A 167° sous 22 mm., il passe un corps jaune clair qui cristallise rapidement (Nous insistons sur le fait qu'il ne faut pas trop dessécher la phase étherée car, lors de la distillation, il y a légère décomposition et apparition d'acide chlorhydrique catalyse la décomposition qui devient alors très rapide et très violente).

Ce solide recristallisé dans l'éthanol fournit des aiguilles jaune paille. F = 102-103°.

Analyse : calculé % ($C_{14}H_{11}Cl$) (P.M. = 214,5)

C = 78,46 — H = 5,19 — Cl = 16,51

trouvé % C = 78,63 — H = 5,59 — Cl = 16,26

ESSAIS D'OBTENTION DU (FLUORENYL-4) ACÉTONITRILE

Signalons immédiatement que ces essais n'ont pas réussi.

1° 10,5 g de (fluorényl-4) chloro-méthane dissous dans l'éthanol sont introduits dans un erlenmeyer de 100 cc. dans lequel on a placé préalablement une solution saturée hydroalcoolique de cyanure de potassium (4 g). On porte à reflux : on observe un brunissement de la solution au bout de 45 minutes ; la réaction est alors stoppée. Après refroidissement, concentration de la solution réactionnelle et filtration, on recueille le chlorométhyl initial.

2° Les mêmes expériences ont été tentées en tubes scellés, à 120°, sans plus de succès.

TROISIÈME PARTIE

1° ESSAIS DE PRÉPARATION DES CÉTALS DE L'ACIDE FLUORÉNONE CARBOXYLIQUE-4

a) *Action de l'ester orthoformique de KAY sur l'acide fluorénone carboxylique-4 :*

Dans un erlenmeyer de 100 cc. muni d'un réfrigérant, on introduit 22,4 g de fluorénone carboxylique-4 dans 50 cc. d'éther anhydre ; on y adjoint 15 g d'ester orthoformique et l'on porte à reflux durant 2 heures.

Après refroidissement, on filtre ; il reste 21,6 g de produit sec qui est de la fluorénone initiale ($F = 225^\circ$).

La même expérience a été tentée dans le benzène, les mêmes résultats ont été obtenus.

b) *Action du glycol :*

Un ballon de 200 cc. est muni d'un dispositif d'entraînement azéotropique. On y place 22,4 g d'acide fluorénone carboxylique-4, 100 cc. de benzène anhydre, 7 g de glycol distillé et environ 4 g d'acide paratoluène sulfonique. On porte à reflux pendant 12 heures. On constate un léger trouble du benzène mais pas de dépôt aqueux. Après refroidissement le mélange réactionnel est filtré, lavé à l'éther, mis à sécher. Il reste 21,3 g de produit sec qui s'avère être de la fluorénone initiale.

2° ACTION DU PENTACHLORURE DE PHOSPHORE SUR L'ESTER ÉTHYLIQUE DE LA FLUORÉNONE

28 g de pentachlorure de phosphore sont ajoutés à un mélange de 22,4 g d'ester éthylique sec de l'acide fluorénone carboxylique-4 en suspension dans 100 cc. de benzène anhydre. On porte à ébullition durant 2 heures : on observe un dégagement gazeux acide en même temps qu'une dissolution complète du mélange. Après refroidissement, concentration de la solution benzénique et traitement rapide à l'eau glacée, puis séchage, le benzène est chassé. Le solide restant est lavé à l'éther puis séché. L'analyse et le point de fusion ($F = 135^\circ$) prouvent

que nous n'avons obtenu que le chlorure d'acide sans trace de dérivé dichloré de la cétone.

DÉRIVÉS PRÉPARÉS A PARTIR DE L'ACIDE FLUORÉNONE CARBOXYLIQUE-4

PRÉPARATION DU MÉTHYLOL-4-FLUORÉNOL-9 (XXXIII)

Dans un ballon de 500 cc. à trois tubulures, placé dans un bain glacé, muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'un agitateur mécanique, on place 25,2 g d'ester éthylique de l'acide fluorénone carboxylique-4 et 150 cc. d'éther anhydre. Au moyen de l'ampoule à brome, et tout en maintenant une forte agitation, on introduit, en 3 heures environ, 4,5 g d'hydruure double d'Aluminium et de Lithium en suspension dans l'éther anhydre. On observe, en même temps qu'un fort dégagement d'hydrogène, un changement dans la coloration : de jaune vif, le produit devient incolore. On détruit, en fin de réaction, très prudemment, l'excès d'hydruure par quelques gouttes d'eau, puis on traite par 250 cc. d'une solution sulfurique 10 %. Après décantation, la solution étherée est séchée puis évaporée ; elle laisse déposer des cristaux blancs (19 g ; rendement 90 %) qui, recristallisés dans l'éthanol, fondent à 226°.

Analyse :

calculé % ($C_{14}H_{12}O_2$) (P.M. = 212) C = 79,12 — H = 5,70

trouvé C = 79,28 — H = 6,01

DÉRIVÉ : *Diacétate.*

Obtenu par action de l'anhydride acétique sur le diol. F = 143° (éthanol).

Analyse :

calculé % ($C_{18}H_{16}O_4$) (P.M. = 296) C = 72,95 — H = 5,44

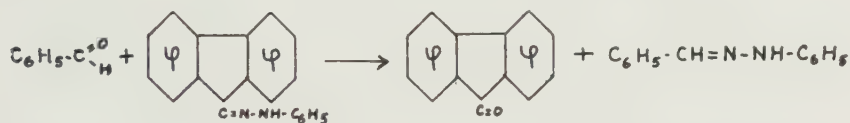
trouvé % C = 72,65 — H = 5,53

ACTION DE L'HYDRATE D'HYDRAZINE SUR L'ESTER ÉTHYLIQUE

25,2 g d'ester éthylique de l'acide fluorénone carboxylique-4 en solution éthanolique dans un erlenmeyer de 250 cc. sont traités, soit à froid, soit à reflux, par 7 g d'hydrate d'hydrazine 98 %. Nous obtenons dans tous les cas, un produit jaune paille dont l'analyse semble prou-

les cas, nous obtenons le même corps jaune vif, extrêmement colorant, rosissant rapidement à l'air. Les analyses n'ont pas permis de déterminer exactement sa structure mais l'action réductrice du sodium et de l'éthanol fournissant également un corps jaune mais stable à l'air laisse présumer que, comme précédemment, nous avons obtenu l'hydrazone ester.

Cependant, en faisant réagir 3 g d'aldéhyde benzoïque sur 3,5 g du corps ci-dessus, nous n'avons pu réobtenir de dérivé fluorénique, ce que nous pouvions attendre d'après le schéma réactionnel :



CONCLUSION

Dans cette étude, nous nous proposons surtout d'isoler de nouveaux dérivés dans la série de l'acide fluorène carboxylique-4 : nous avons réussi effectivement à caractériser certains corps nouveaux, dérivés du fluorène en position ortho par rapport à la liaison biphénylique.

Il nous a été possible, également, de comparer et d'améliorer certaines méthodes de préparation des composés entrant dans la synthèse de l'acide fluorène carboxylique-4 (acide diphénique, acide fluorénone carboxylique-4).

Des essais de synthèses de l'acide diphénique, non mentionnés dans cette thèse, se basant sur la synthèse de l'ortho-ditolyle en vue de son oxydation en acide diphénique nous ont amené à reprendre les méthodes classiques de préparation de cet acide, tout en nous prouvant la difficulté qui résidait, même dans la préparation de ce premier stade de synthèse.

Nous avons pu, en cours de travail, remarquer qu'une nouvelle série fulvénique pouvait être explorée (celle de l'acide bifluorénylidène-9-9' dicarboxylique-4-4').

La difficulté majeure a résidé dans le très faible rendement global de certains corps, très intéressants comme produits intermédiaires ; par exemple l'amino-4 fluorène qui, ne pouvant s'obtenir qu'après 9 étapes, n'est atteint qu'avec un rendement, par rapport au phénanthrène initial, de 5 % ; de même le formyl-4 fluorène, s'il est obtenu plus rapidement, ne l'est qu'avec un rendement faible.

Malgré tout, cette étude nous a permis, et de travailler sur des fonctions organiques différentes, et de passer de l'une à l'autre par des méthodes de synthèses les plus diverses.

BIBLIOGRAPHIE

1. ORGANIC SYNTHESSES. — Vol. 1 (1941), p. 222.
2. E. SAWICKI, F. E. RAY, V. GLOCKLIN. — *J. O. C.*, 1956, **21**, 243.
3. F. L. COHEN, U. CORMIER. — *J. A. C. S.*, 1930, **52**, 4363.
4. C. GRAEBE et C. MENSCHING. — *B.* 1880, **13**, 1303.
5. C. GRAEBE et C. AUBIN. — *B.* 1887, **20**, 845.
6. C. GRAEBE, C. AUBIN. — *A.* 1888, **247**, 275-279.
7. W. E. BACHMANN, J. C. SHEEHAN. — *J. A. C. S.*, 1940, **62**, 2687.
8. K. SUZUKI. — *Technol. Repts. Tôhoku Univ.* 1954, **19**, 63 à 72.
9. E. K. WEISBURGER, J. H. WEISBURGER. — *J. O. C.*, 1955, **20**, 1396.
10. WOLFF. — *A.* 1912, **394**, 86.
Huang Minlon. — *J. A. C. S.*, 1946, **68**, 2487.
N. Kishner. — *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* 1911, **43**, 582.
11. E. CLEMMENSEN. — *B.* 1887, **20**, 845.
— *B.* 1913, **46**, 1838.
— *B.* 1914, **47**, 51.
— *B.* 1914, **47**, 681.
12. E. L. MARTIN. — *Organic Réactions*, **1**, 155.
13. F. BELL. — *J. C. S.*, 1952, p. 5047.
14. W. E. BACHMANN, C. E. BROCKWAY. — *J. O. C.*, 1948, **13**, 384.
15. E. K. WEISBURGER, J. H. WEISBURGER, H. P. MORRIS. — *J. A. C. S.*, 1952, **74**, 4540.
16. K. W. ROSENMUND. — *B.* 1918, **51**, 585.
17. H. C. BROWN, B. C. SUBBA RAO. — *J. A. C. S.*, 1958, **80**, 5377.
18. H. STEPHEN. — *J. C. S.*, 1925, **127**, 217.
19. M. SOMMELET. — *Bull. Soc. Chim.*, 1913 (4), **13**, 1085, 1914 (4), **15**, 443,
C. R. 1913, **157**, 852.
20. A. SONN, E. MULLER. — *B.* 1919, **52**, 1927.
21. W. HAHN, Z. MAJEDA, T. PIECHOCKI. *Roczniki Chem.* 1959, **33**, 1505.
22. K. A. HOFMANN. — *B.* 1881, **14**, 2725.
— *B.* 1882, **15**, 407 et 762.
— *B.* 1884, **17**, 1406.
— *B.* 1885, **18**, 2734.
23. T. CURTIUS. — *B.* 1890, **23**, 3023.
— *Journal Prakt. Chem.* 1894, **50**, 275.
C. NAEGELI et collab. — *Helvetica Chimica Acta.* 1928, **11**, 609, 1929, **12**, 227
et 894, 1932, **15**, 49.
24. R. DELABY, G. TSATSAS, X. LUSINCHI. — *C. R.* 1956, **242**, 2644.
25. A. PICTET, T. SPENGLER. — *B.* 1911, **44**, 2030.
26. A. PINNER. — *B.* 1877, **10**, 1889.
27. K. ZIEGLER. — *A.* 1932, **495**, 84.
28. A. LOTTERMOSER. — *Journal Prakt. Chem.* 1896, **54**, 113.
29. A. KIRSANOFF, I. POLIAKOWA. — *Bull. Soc. Chim.* 1936 (5) 1600.
30. L. BOUVEAULT, G. BLANC. — *B.* 1898, **31**, 366.
31. GAYLORD, 1956, p. 391.

32. C. GRAEBE et SCHESTAKOV. — *A.* 1895, **284**, 311.
 33. C. GÖTZ. — *Monatshefte.* 1902, **23**, 32.
 34. PICK. — 1904, **25**, 981.
 35. WEGERHOFF. — *A.* 1889, **252**, 30.
 36. F. BELL. — *J. C. S.*, 1928, p. 3247.
 37. C. COURTOT. — *Annales de Chimie*, 1930 (10) **14**, 5.
 38. E. H. HUNTRESS, K. PFISTER. K. M. T. PFISTER. — *J. A. C. S.* 1942, **64**, 2845.
 39. N. CAMPBELL, J. F. K. WILSHIRE. — *J. C. S.* 1954, 867-869.
 40. A. GEUTHER. — *A.* 1863, **126**, 62.
 41. FISCHER et GIEBE. — *B.* 1897, **30**, 3053.
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

« Le soufre », sa place dans l'économie mondiale

Vu et approuvé :

Paris, le 27 Novembre 1961

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE



